LAS
CUATRO LEYES DEL UNIVERSO

Desde la expansión súbita de una nube de gas o el enfriamiento de un metal caliente hasta el desarrollo de un pensamiento en nuestras mentes, e incluso el transcurso de la vida misma: todo está gobernado por las cuatro Leyes de la Termodinámica. Leyes que especifican la naturaleza de la «energía» y la «temperatura» y que pronto se revelan capaces de alcanzar la flecha del tiempo mismo: por qué cambian las cosas y por qué debe llegar la muerte.

En sucintos capítulos individuales, Peter Atkins explica la base de cada ley y sus implicaciones profundas, haciendo explícitas su precisión, claridad y belleza. Utilizando las matemáticas mínimas, guía al lector a través de conceptos tales como entropía, energía libre, hasta el mismo cero absoluto de temperatura y más allá de él. Pero estas no son tan solo ideas abstractas: gobiernan nuestras vidas. El aumento imparable de la entropía explica por qué nuestros escritorios tienden a desordenarse y por qué el Universo deberá desaparecer algún día, un resultado de la Segunda Ley, sobre la que C. P. Snow sostuvo, con acierto, que debería resultar tan familiar para cualquier persona culta como las obras de Shakespeare.

En esta introducción concisa y convincente, Atkins utiliza un enfoque directo y a veces novedoso sobre este tema central en la ciencia, y pinta un cuadro lúcido de las elegantes cuatro leyes que, al unísono, rigen el Universo.

ESPASA

978-84-670-2827-0
9 788467 028270
282827

LAS CUATRO LEYES DEL UNIVERSO

Peter Atkins

536 Atk

PETER ATKINS

LAS CUATRO LEYES DEL UNIVERSO

Xarxa de biblioteques Municipals
1200185013

Peter Atkins

Peter Atkins es catedrático de Química de la Universidad de Oxford y profesor asociado del Lincoln College. Es autor de cerca de 60 libros, entre los que figuran *El dedo de Galileo: Las diez grandes ideas de la ciencia*, también publicado en Espasa, y el libro de texto de renombre mundial *Physical Chemistry* (en su octava edición en la actualidad). Ha sido profesor visitante en Francia, Israel, Nueva Zelanda, China y Japón, y continúa dando conferencias por todo el mundo.

títulos publicados

Jesús Mosterín
CIENCIA VIVA

Robert Matthews
25 GRANDES IDEAS

Alejandro Muñoz-Alonso
LA RUSIA DE LOS Z

Javier Tusell
LA TRANSICIÓN A LA DEMOCRACIA

Julián García Candau
EL DEPORTE EN LA GUERRA CIVI

Gregorio Salvador
ESTAR A LA QUE SA

Manuel Fernández Álvarez
EL DUQUE DE HIER

Miguel Artola (dir.)
HISTORIA DE EURO

Rafael Díaz-Salazar
ESPAÑA LAICA

Juan Eslava Galán
CALIFAS, GUERRERO ESCLAVAS Y EUNUC

Beatriz Preciado
TESTO YONQUI

Bjorn Lomborg
EN FRÍO

Jorge Martínez Reverte
LA FURIA Y EL SILEN

Vicente Cárcel Ortí
CAÍDOS, VÍCTIMAS Y

José Antonio Gurriarán
ARMENIOS. EL GENOCIDIO OLVI

PETER ATKINS

LAS CUATRO LEYES DEL UNIVERSO

Traducción de Jesús Fabregat

ESPASA

Biblioteca Can Rosés
Tel. 93 410 13 28

ESPASA FÓRUM

Four Laws That Drive the Universe was originally published in English in 2007. This translation is published by arrangement with Oxford University Press

Las cuatro leyes del universo fue publicado originalmente en inglés en 2007. Esta traducción se publica de acuerdo con Oxford University Press

© Peter Atkins, 2007
© Espasa Calpe, S. A., 2008
© Traducción: Jesús Fabregat

Diseño de cubierta: Estudio José Puga

Depósito legal: B. 22.356-2008
ISBN: 978-84-670-2827-0

Reservados todos los derechos. No se permite reproducir, almacenar en sistemas de recuperación de la información ni transmitir alguna parte de esta publicación, cualquiera que sea el medio empleado —electrónico, mecánico, fotocopia, grabación, etc.—, sin el permiso previo de los titulares de los derechos de la propiedad intelectual.

Espasa, en su deseo de mejorar sus publicaciones, agradecerá cualquier sugerencia que los lectores hagan al departamento editorial por correo electrónico: sugerencias@espasa.es

Impreso en España/Printed in Spain
Impresión: Cayfosa Quebecor

Editorial Espasa Calpe, S. A.
Vía de las Dos Castillas, 33
Complejo Ática - Edificio 4
28224 Pozuelo de Alarcón (Madrid)

ÍNDICE

PRÓLOGO 9

1. LA LEY CERO. EL CONCEPTO DE TEMPERATURA 13
2. LA PRIMERA LEY. LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA 33
3. LA SEGUNDA LEY. EL AUMENTO DE ENTROPÍA 59
4. ENERGÍA LIBRE. LA DISPONIBILIDAD DEL TRABAJO 93
5. LA TERCERA LEY. LA IMPOSIBILIDAD DE ALCANZAR EL CERO . 115

CONCLUSIONES 135

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA 139

ÍNDICE ALFABÉTICO 143

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y UNIDADES 149

Biblioteca Can Rosés

PRÓLOGO

Entre los cientos de leyes que describen el universo, hay cuatro que destacan especialmente. Son las leyes de la termodinámica, que resumen las propiedades de la energía y sus distintas transformaciones de una forma a otra. Tuve la duda de si incluir la palabra «termodinámica» en el título de esta pequeña introducción a un aspecto, fascinante y de importancia ilimitada, de la naturaleza, con la esperanza de que leyeran al menos hasta aquí, ya que dicha palabra no sugiere una lectura ligera. Y, de hecho, no puedo hacerla pasar por una lectura ligera. Sin embargo, cuando a su debido tiempo concluyan este delgado tomo, con el cerebro más vigoroso y ejercitado, tendrán un conocimiento profundo del papel que juega la energía en el mundo. En breve, sabrán qué es lo que mueve el universo.

No piensen que la termodinámica se ocupa solo de las máquinas de vapor: se ocupa de casi todo. Los conceptos que involucra surgieron, sí, durante el siglo XIX, en los días en que el vapor era el tema candente, pero conforme fueron formuladas las leyes de la termodinámica y se exploraron sus ramificaciones quedó claro que el tema podía afectar a una inmensa variedad de fenómenos, desde la eficiencia de las máquinas de vapor, bombas de calor y refrigeradores, incluyendo de paso a la química, has-

Biblioteca Can Rosés Tel. 93 478 ...

ta alcanzar incluso a los procesos vitales. En las páginas que siguen, viajaremos a lo largo de esta variedad de fenómenos.

Este grupo está compuesto por cuatro leyes, cuya numeración comienza de modo poco práctico en el cero y termina en el tres. Las dos primeras leyes (la «ley cero» y la «primera») introducen dos propiedades conocidas, pero sin embargo enigmáticas, la temperatura y la energía. La tercera de las cuatro (la «segunda ley») introduce una propiedad que muchos consideran aún más escurridiza, la entropía, pero que espero demostrar que es más sencilla de comprender que temperatura y energía, dos propiedades que resultan aparentemente más familiares. La segunda ley es una de las grandes leyes de la ciencia de todos los tiempos, ya que aclara por qué ocurre cualquier cosa —desde el enfriamiento de la materia oscura hasta la formulación de un pensamiento—. La cuarta (la «tercera ley») juega un papel más técnico, pero redondea la estructura del tema y permite y, a la vez, frustra sus aplicaciones. Aunque la tercera ley establece una barrera que nos impide alcanzar la temperatura del cero absoluto, llegar al frío absoluto, veremos que existe un mundo especular alcanzable y extraño que se mantiene por debajo del cero.

La termodinámica se desarrolló a partir de la observación de cuerpos de gran tamaño —tan voluminosos como las máquinas de vapor, en algunos casos— y quedó establecida antes de que muchos científicos estuvieran seguros de que los átomos eran algo más que meros instrumentos contables. Sin embargo, el tema se enriquece enormemente, si la formulación de la termodinámica basada en la observación se interpreta en términos de átomos y moléculas. En esta exposición consideramos en primer lugar los aspectos observacionales de cada ley, para posteriormente sumergirnos bajo la superficie de los cuerpos de gran tamaño y descubrir la luz que aporta la interpretación de las leyes en términos de los conceptos que pueblan el submundo de los átomos.

Para concluir, y antes de que vuestro cerebro se ponga manos a la obra con el asunto de entender el funcionamiento del universo, debo agradecer a Sir John Rowlinson el haber comentado en detalle dos borradores del manuscrito: su consejo erudito fue de enorme utilidad. Si subsiste algún error, lo estará sin duda alguna allí donde discrepé con él.

1. LA LEY CERO

El concepto de temperatura

A la ley cero no se le concedió mucha importancia en un principio. Aunque se supo pronto que una ley así era esencial para la estructura lógica de la termodinámica, no se la honró con un nombre y un número hasta principios del siglo XX. Para entonces, la primera ley y la segunda estaban tan firmemente establecidas que no cabía esperar una marcha atrás en la numeración. Como quedará claro, cada ley proporciona fundamento experimental para la introducción de una propiedad termodinámica. La ley cero establece el significado de la que quizá resulta más conocida pero es de hecho la más enigmática de estas propiedades: la temperatura.

La termodinámica, como gran parte del resto de la ciencia, utiliza términos de uso cotidiano y los afina —hay quien diría que los secuestra— de manera que adquieren un significado exacto y no ambiguo. Nos encontraremos con este fenómeno a lo largo de toda esta introducción a la termodinámica. Y lo veremos nada más empezar. En termodinámica, se denomina *sistema* a la parte del universo que es objeto de estudio. Un sistema puede ser un bloque de hierro, un vaso de precipitados con agua, un motor o un cuerpo humano. Incluso puede restringirse a una parte de alguna de esas entidades. El resto del universo se denomina *medio*. El medio es donde nos encontramos haciendo observaciones sobre el sistema e infiriendo sus propiedades. El medio propiamente dicho consiste, a menudo, en un baño de agua a temperatura constante, que es una aproximación más controlable al medio verdadero, el resto del mundo. Juntos, sistema y medio conforman el *universo*. Mientras que para

nosotros el universo es todo, para un termodinámico menos derrochador podría consistir en un vaso de precipitados con agua (sistema) sumergido en un baño de agua (medio).

Un sistema queda establecido mediante su frontera. Se dice que es un sistema *abierto* si podemos añadir o quitar materia del mismo. Un cubo, o un termo abierto para ser más refinados, es un ejemplo de sistema abierto, porque podemos rellenarlo. Un sistema cuya frontera es impermeable a la materia se denomina *cerrado*. Una botella precintada es un sistema cerrado. Si un sistema posee una frontera impermeable frente a todo, de manera que permanece inalterado ocurra lo que ocurra en el medio, se denomina *aislado*. Un termo cerrado (con aislamiento al vacío) de café caliente es una buena aproximación a un sistema aislado.

Las propiedades de un sistema dependen de las condiciones en que se encuentre. Por ejemplo, la presión de un gas depende del volumen que ocupa, y podemos observar las consecuencias de un cambio de volumen si las paredes del sistema son flexibles. Por «paredes flexibles» entenderemos que la frontera del sistema es toda ella rígida salvo una parte —un émbolo— que puede entrar y salir. Piensen en una bomba de bicicleta cuyo orificio pueden tapar con el dedo.

Hay dos tipos de propiedades. Una *propiedad extensiva* depende de la cantidad de materia del sistema —de su extensión—. La masa del sistema es una propiedad extensiva; su volumen también. Por ello, 2 kg de hierro abultan el doble que 1 kg de hierro. Una *propiedad intensiva* es independiente de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo, la temperatura (sea la que sea) y la densidad lo son. La temperatura del agua que saquemos de un tanque caliente que hayamos removido bien es la misma independientemente del tamaño de la muestra. La densidad del hierro es 8,9 g cm^{-3} tanto si tenemos un bloque de 1 kg como si el bloque es de 2 kg. Conforme desvelemos la termodinámica, encontraremos muchos ejemplos de ambos tipos de propiedades, y será útil tener en cuenta la diferencia entre ellos.

* * *

Dejemos de momento estas definiciones algo engorrosas. Ahora utilizaremos un émbolo —una parte móvil de la frontera del sistema— para introducir un concepto importante, que a su vez será la base para la introducción del enigma de la temperatura y de la propia ley cero. Supongamos que tenemos dos sistemas cerrados, cada uno provisto de un émbolo en un extremo, sujeto de manera que garantiza que cada contenedor es rígido (figura 1).

1. Si los gases que se encuentran en estos dos contenedores están a diferente presión, cuando se sueltan los pasadores que mantenían sujetos los émbolos, estos se mueven hacia un lado o el otro hasta que ambas presiones se igualan. Los dos sistemas están entonces en equilibrio mecánico. Si desde un inicio las presiones eran iguales, los émbolos no se mueven cuando son liberados, ya que los dos sistemas ya estaban en equilibrio mecánico.

Los émbolos están unidos mediante una barra rígida, de forma que cuando uno de ellos se desplaza hacia afuera el otro lo hace hacia dentro. Soltamos los pasadores que mantienen sujetos los émbolos. Si el émbolo de la izquierda empuja al de la derecha hacia dentro de dicho sistema, podemos deducir que la presión a la izquierda era mayor que a la derecha, incluso aunque no las hayamos medido directamente. Si gana la batalla el émbolo de la derecha, podemos deducir que la presión era mayor a la derecha que a la izquierda. Y si nada ocurriera cuando soltamos los pasadores, deduciríamos que la presión de ambos sistemas es la misma, sea la que sea. *Equilibrio mecánico* es el nombre técnico que recibe la condición asociada a la igualdad de presiones. Los termodinámicos se emocionan mucho, o al menos se interesan mucho, cuando no ocurre nada; la importancia de esta condición de equilibrio aumentará conforme nos ocupemos de las leyes.

Necesitamos un aspecto más del equilibrio mecánico: parecerá trivial de momento, pero establece la analogía que nos permitirá introducir el concepto de temperatura. Supongamos que los dos sistemas, que llamaremos A y B, están en equilibrio mecánico cuando se les pone en contacto y se sueltan los pasadores. Esto es, supongamos que tienen la misma presión. Ahora supongamos que suspendemos el contacto entre ellos y ponemos al sistema A en contacto con un tercer sistema C, equipado con un émbolo. Supongamos que no se observa ningún cambio: deducimos que los sistemas A y C están en equilibrio mecánico y podemos afirmar que se encuentran a la misma presión. Ahora supongamos que suspendemos el contacto entre ellos y ponemos al sistema C en contacto mecánico con el sistema B. Incluso sin hacer el experimento, sabemos lo que ocurrirá: nada. Como los sistemas A y B se encuentran a la misma presión, y los sistemas A y C se encuentran a la misma presión, podemos estar seguros de que los sistemas C y B estarán a la misma presión y que la presión es un indicador universal de equilibrio mecánico.

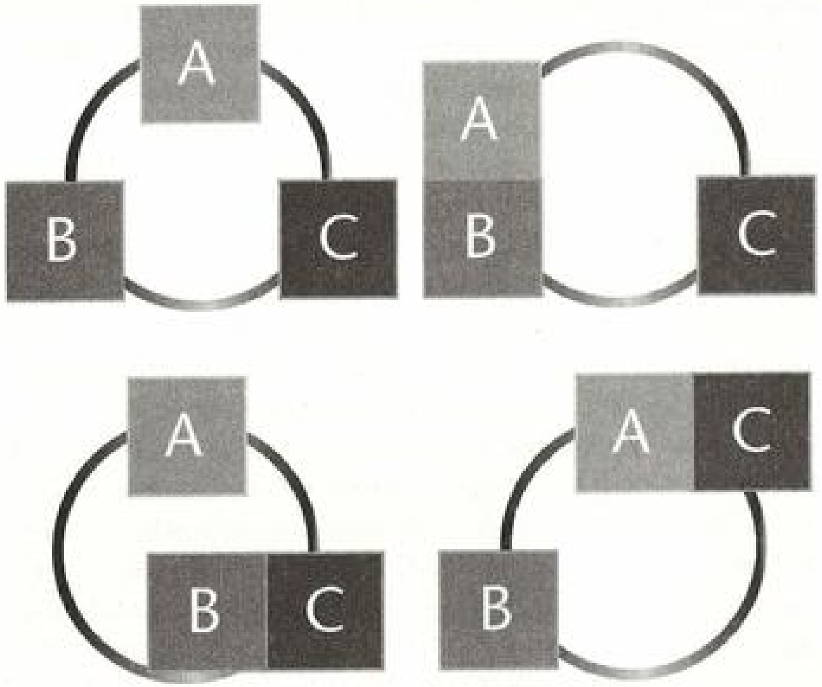
Ahora pasemos de la mecánica a la termodinámica y al mundo de la ley cero. Supongamos que el sistema A posee paredes rígidas de metal y el sistema B también. Cuando los pusiéramos en contacto, podrían experimentar algún tipo de cambio físico. Por ejemplo, su presión podría cambiar o podríamos observar un cambio de color a través de una mirilla. En el lenguaje cotidiano diríamos que «se ha transmitido calor de un sistema a otro» y, por consiguiente, sus propiedades habrán cambiado. Sin embargo, no crean que ya sabemos lo que es el calor: tal misterio es un aspecto más de la ley cero, y todavía ni siquiera hemos llegado a ella.

Podría ocurrir que no hubiera cambio alguno cuando pusiéramos los dos sistemas en contacto, incluso aunque sean de metal. En tal caso, decimos que ambos sistemas están en *equilibrio térmico*. Consideremos ahora tres sistemas (figura 2), igual que hicimos cuando hablábamos de equilibrio mecánico. Se observa que si A y B se ponen en contacto y resultan estar en equilibrio térmico, y B y C se ponen en contacto y resultan estar en equilibrio térmico, cuando C se pone en contacto con A siempre resultan estar en equilibrio térmico. Esta observación algo manida es el contenido esencial de la *ley cero de la termodinámica:*

> si A se encuentra en equilibrio térmico con B, y B se encuentra en equilibrio térmico con C, entonces C está en equilibrio térmico con A.

Hemos visto que la presión es una propiedad física que nos permite predecir si los sistemas estarán en equilibrio térmico al ponerlos en contacto, independientemente de su composición y de su tamaño. De manera análoga, la ley cero implica que existe una propiedad que nos permite predecir si dos sistemas estarán en equilibrio térmico independientemente de su composi-

ción y de su tamaño: llamamos *temperatura* a esta propiedad universal. Ahora podemos resumir el enunciado sobre el equilibrio mutuo entre los tres sistemas diciendo simplemente que los tres tienen la misma temperatura.



2. *Una ilustración de la ley cero mediante tres sistemas que pueden ponerse en contacto térmico (arriba a la izquierda). Si A está en equilibrio térmico con B (arriba a la derecha) y B está en equilibrio térmico con C (abajo a la izquierda), podemos asegurar que C estará en equilibrio térmico con A cuando los pongamos en contacto (abajo a la derecha).*

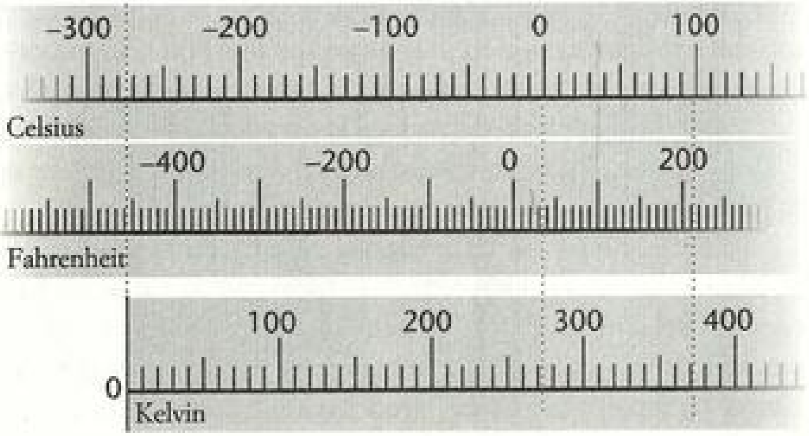
No podemos afirmar aún que sabemos lo que es la temperatura, lo que estamos haciendo es darnos cuenta de que la ley cero implica la existencia de un criterio para el equilibrio térmico: si la temperatura de dos sistemas es la misma, entonces estarán en equilibrio térmico cuando los pongamos en contacto a través de paredes conductoras; y un observador de los mismos experimentará la emoción de descubrir que no se produce ningún cambio.

A continuación, podemos presentar dos contribuciones más en el vocabulario de la termodinámica. Las paredes rígidas que permiten cambios de estado cuando se ponen en contacto sistemas cerrados —esto es, en el lenguaje del capítulo 2, aquellas que permiten transferencia de calor a través de ellas— se denominan *diatérmicas* (de «a través de» y «calor», en griego). Normalmente, las paredes diatérmicas se hacen de metal, pero bastaría cualquier material conductor; las cacerolas son recipientes diatérmicos. Si no se produce ningún cambio, o bien las temperaturas son iguales o bien —si sabemos que son diferentes— las paredes se denominan *adiabáticas* («que no pueden ser atravesadas»). Podemos predecir que las paredes serán adiabáticas si están aisladas térmicamente, como las de un termo o las de un sistema recubierto por espuma de poliestireno.

El *termómetro,* un instrumento para medir temperaturas, se basa en la ley cero. Un termómetro es simplemente un caso especial del sistema B del que hablábamos antes. Es un sistema con una propiedad que puede cambiar cuando lo ponemos en contacto con otro mediante paredes diatérmicas. Los termómetros típicos utilizan la expansión térmica del mercurio o el cambio en las propiedades eléctricas de un material. De esta manera, si al poner en contacto el sistema B (el termómetro) con el A observamos que el termómetro no cambia, y al poner este en contacto con el sistema C resulta que tampoco cambia, podemos afirmar que A y C tienen la misma temperatura.

Hay diferentes escalas de temperatura, y el modo de definirlas se basa esencialmente en la segunda ley (véase capítulo 3). Y aunque formalmente podríamos evitar referirnos a dichas escalas hasta entonces, sería sin embargo demasiado engorroso; todo

el mundo conoce las escalas Celsius (o centígrada) y Fahrenheit. La primera de ellas debe su nombre al astrónomo sueco Anders Celsius (1701-1744), que concibió una escala en la que el agua se congelaba a 100 °C y hervía a 0 °C, al contrario que en la actual (0 °C y 100 °C, respectivamente). El fabricante de instrumentos Daniel Fahrenheit (1686-1736) fue el primero que utilizó mercurio para un termómetro: definió los 0 °C como la temperatura más baja que pudo alcanzar con una mezcla de sal, hielo y agua; y para los 100 °C escogió su temperatura corporal, un patrón fácil de transportar, pero no muy fiable. En esta escala, el agua se congela a 32 °F y hierve a 212 °F (figura 3).



3. Correspondencia entre tres escalas de temperatura habituales. La línea vertical punteada de la izquierda señala la temperatura más baja que puede alcanzarse; las dos líneas punteadas de la derecha señalan los puntos normales de congelación y ebullición del agua.

La ventaja que en su momento ofreció la escala de Fahrenheit se debía a que la tecnología primitiva de la época rara vez precisaba de valores negativos. Sin embargo, como veremos, existe un cero absoluto de temperatura, un cero que no puede

alcanzarse, de manera que una temperatura negativa carece de sentido físico, excepto en cierto sentido formal que no depende de la tecnología de cada época (véase capítulo 5). Lo natural es, por lo tanto, la medida de temperaturas que establece el 0 en este mínimo inalcanzable; nos referiremos a estas temperaturas absolutas como la *temperatura termodinámica*. La temperatura termodinámica se representa mediante T; dondequiera que en este libro se utilice dicho símbolo, se refiere a la temperatura absoluta, donde T = 0 corresponde a la temperatura más baja posible. La escala más habitual de temperaturas absolutas es la *Kelvin,* cuyos grados («kelvin», K) son iguales que los de la escala Celsius[1]. En la escala Kelvin el agua se congela a 273 K (esto es, a 273 grados por encima del cero absoluto; el símbolo de grado [°] no se usa en la escala Kelvin) y hierve a 373 K. Dicho de otra manera, el cero absoluto de temperatura se encuentra a –273 °C. Muy raramente, se usa la *escala Rankine,* en la cual las temperaturas absolutas se expresan en grados iguales a los de la escala Fahrenheit.

* * *

En cada uno de los tres primeros capítulos presentaré una propiedad desde el punto de vista de un observador externo. Después profundizaré en nuestra comprensión de la misma mostrando cómo la consideración de lo que ocurre *dentro* del sistema aclara su significado. Hablar de lo que ocurre «dentro» del sistema, de su estructura en términos de átomos y moléculas, no es habitual en la termodinámica clásica, pero proporciona un conocimiento profundo del mismo; y de qué se ocupa la ciencia si no es de eso.

[1] Quiere decir que un intervalo entre dos temperaturas dadas es igual en una escala que en la otra.

La *termodinámica clásica* es la parte de la termodinámica que surgió en el siglo XIX, antes de que la realidad de los átomos fuera plenamente aceptada, y se ocupa de las relaciones entre propiedades macroscópicas. Se puede hacer termodinámica clásica sin creer en los átomos, de hecho. Hacia finales del siglo XIX, cuando la mayor parte de los científicos aceptaron que los átomos eran reales y no un mero instrumento de recuento, surgió la versión de la termodinámica denominada *termodinámica estadística,* que buscaba recuperar las propiedades macroscópicas de la materia en términos de los átomos constituyentes de la misma. El adjetivo «estadística» proviene del hecho de que en la discusión de las propiedades macroscópicas no necesitamos pensar en el comportamiento de los átomos individuales, sino en el comportamiento medio de miríadas de átomos. Por ejemplo, la presión ejercida por un gas proviene del impacto de sus moléculas sobre las paredes del recipiente que lo contiene, pero para comprender y calcular dicha presión no necesitamos tener en cuenta la contribución de cada molécula por separado: podemos simplemente considerar el efecto medio de la tormenta de moléculas contra las paredes. En resumidas cuentas, mientras que la dinámica se ocupa del comportamiento de cada cuerpo por separado, la *termo*dinámica lo hace del comportamiento medio de un gran número de ellos.

Por lo que nos concierne en este capítulo, el concepto central de la termodinámica estadística es una expresión deducida por Ludwig Boltzmann (1844-1906) hacia finales del siglo XIX. Poco después se suicidó, lo que, en parte, estuvo motivado porque le resultaba intolerable la oposición que manifestaban hacia sus ideas aquellos colegas que no creían en la realidad de los átomos. Hemos visto cómo la ley cero introduce el concepto de temperatura desde el punto de vista de las propiedades macroscópicas; de manera análoga, la expresión que dedujo Boltzmann lo introduce desde el punto de vista de los átomos, y aclara su significado.

Para comprender la naturaleza de la expresión de Boltzmann necesitamos saber que un átomo solo puede tener ciertas energías. Esto pertenece al ámbito de la mecánica cuántica, pero no nos hacen falta más detalles de esta disciplina, con esta única conclusión nos basta. A una temperatura dada —en el sentido macroscópico del término— en un conjunto de átomos coexisten algunos con la menor energía posible («estado fundamental»), algunos que se encuentran en el siguiente estado posible de energía, otros que tienen la energía del inmediatamente superior, y así sucesivamente, siendo las poblaciones de cada estado decrecientes según aumenta la energía del mismo. Cuando estas poblaciones se asientan en los valores de «equilibrio», aunque los átomos sigan saltando de un nivel de energía a otro, dichos valores no cambian; y se pueden calcular a partir de un único parámetro β (beta), una vez conocidas las energías de los estados.

Otra forma de considerar el problema es pensar en un conjunto de baldas colocadas a diferentes alturas en la pared, donde las baldas representan los estados permitidos de energía, mientras que sus alturas corresponden a las energías permitidas. La naturaleza de dichas energías no es material: corresponde, por ejemplo, al movimiento de traslación, rotación o vibración de las moléculas. Imaginemos ahora que se lanzan pelotas (que representan a las moléculas) sobre las estanterías, y fijémonos dónde aterrizan. Encontraremos que, para una cantidad alta de lanzamientos que cumplan el requisito de tener un mismo valor dado de energía total, la distribución más probable de poblaciones (el número de pelotas que aterrizan en cada balda) se puede expresar en función de ese único parámetro β.

La forma concreta de la distribución de moléculas según los estados permitidos de energía, o de pelotas sobre las baldas, se denomina *distribución de Boltzmann*. Esta distribución es tan importante que merece la pena conocer su forma. Para simplificar el asunto, lo expresaremos en términos del cociente entre

la población de un estado de energía E y la población del estado más bajo, de energía 0:

$$\frac{\text{Población del estado de energía } E}{\text{Población del estado de energía } 0} = e^{-\beta E}$$

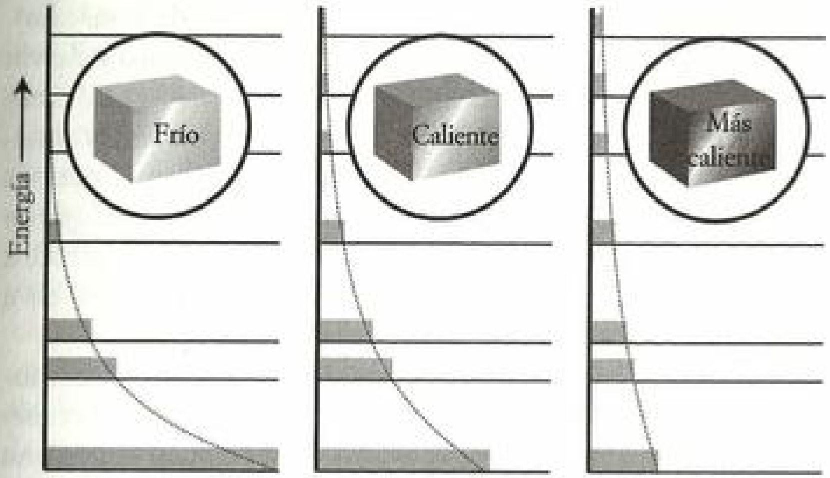
Vemos así cómo las poblaciones de los estados decrecen exponencialmente cuanto mayor es su energía: hay menos pelotas en las baldas altas que en las bajas. También vemos que cuanto mayor sea el parámetro β menor será la población relativa de un estado de energía dada, las pelotas se acumularán en las baldas más bajas. Mantienen la distribución exponencial, con cada vez menos pelotas en los niveles superiores, pero las poblaciones se extinguen más rápidamente para las energías más altas.

Cuando se usa la distribución de Boltzmann para calcular las propiedades de un conjunto de moléculas, tales como la presión de una muestra gaseosa, se encuentra que puede identificarse con el inverso de la temperatura (absoluta). Concretamente, $\beta = 1/kT$, donde k es una constante fundamental denominada *constante de Boltzmann*. Para conseguir que β se corresponda con la escala Kelvin de temperatura, el valor de k es $1{,}38 \times 10^{-23}$ Julios por Kelvin[2]. Lo importante es recordar que, por ser β proporcional a $1/T$, cuando la temperatura sube β disminuye y viceversa.

Merece la pena destacar varios aspectos. En primer lugar, que la enorme importancia de la distribución de Boltzmann reside en que revela el significado molecular de la temperatura: *la temperatura es el parámetro que nos indica la distribución más probable de poblaciones de moléculas en los estados disponibles para*

[2] La energía se mide en Julios (J): $1J = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}$. Podemos pensar en 1 J como en la energía de una pelota que se mueve a $1\ \text{m s}^{-1}$. Cada latido del corazón humano consume aproximadamente una energía de 1 J.

un sistema en equilibrio. Cuando la temperatura es alta (β baja), hay muchos estados con poblaciones destacadas; cuando la temperatura es baja (β alta), solo los estados cercanos al de menor energía tienen poblaciones destacadas (figura 4). Independientemente del valor que tomen las poblaciones, siempre siguen una distribución exponencial del tipo de la proporcionada por la expresión de Boltzmann. En términos de nuestra analogía con pelotas en baldas, las bajas temperaturas (β alta) corresponden al lanzamiento de las pelotas con poca fuerza hacia las baldas, de manera que solo llegan a las más bajas. Las altas temperaturas (β baja) corresponden al lanzamiento de las pelotas con fuerza hacia las baldas, de manera que incluso en las baldas altas la población es destacada. Esto es, la temperatura es un parámetro que contiene la información relevante sobre las poblaciones relativas de los estados de energía de un sistema en equilibrio.



4. La distribución de Boltzmann es una función de la energía que decae exponencialmente. Cuando se incrementa la temperatura, las poblaciones emigran desde niveles más bajos de energía hacia niveles más altos. En el cero absoluto, solo estaría ocupado el estado de energía más baja; a temperatura infinita, todos los estados estarían ocupados.

En segundo lugar, β es un parámetro más natural para expresar la temperatura que la propia T. Según veremos más tarde, el cero absoluto de temperatura ($T = 0$) no puede alcanzarse en un número finito de pasos, lo que puede resultar confuso; es menos sorprendente que un valor infinito de β (el que tiene β cuando $T = 0$) no sea alcanzable en un número finito de pasos. Sin embargo, aunque β sea la manera más natural de expresar temperaturas, tal terminología es incómoda en su uso diario. No resulta fácil decir que el agua, que se congela a 0 °C (273 K), lo hace cuando $\beta = 2{,}65 \times 10^{20}\,\mathrm{J}^{-1}$, o que el punto de ebullición, a 100 °C (373 K), se alcanza cuando $\beta = 2{,}47 \times 10^{20}\,\mathrm{J}^{-1}$. Como tampoco lo son los valores que caracterizan un día frío (10 °C, esto es, $\beta = 2{,}56 \times 10^{20}\,\mathrm{J}^{-1}$) u otro más cálido (20 °C, es decir, $\beta = 2{,}47 \times 10^{20}\,\mathrm{J}^{-1}$).

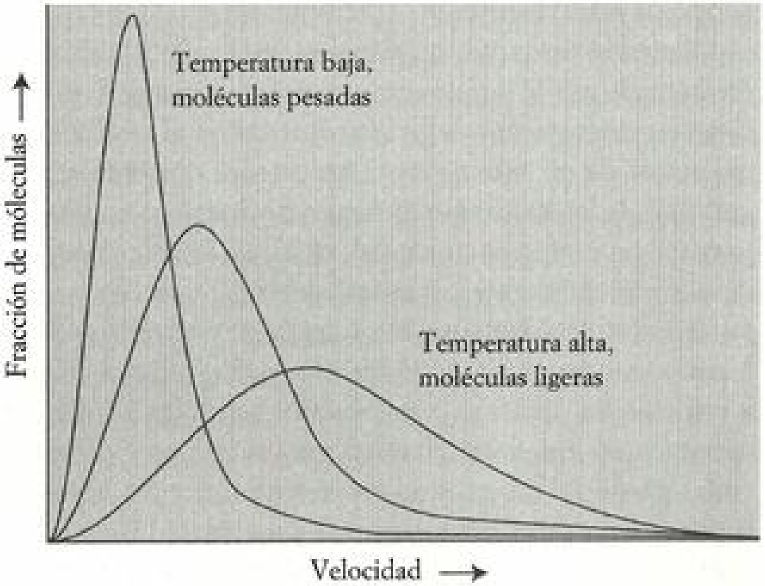
En tercer lugar, la existencia y el valor de la constante fundamental k es mera consecuencia de que insistamos en utilizar una escala convencional de temperaturas en vez de la más fundamental basada en β. Las escalas Fahrenheit, Celsius y Kelvin no van bien encaminadas: el inverso de la temperatura, esencialmente β, es una medida de la temperatura con mayor significado, más natural. No debe esperarse, sin embargo, que sea aceptada como tal, por motivos históricos y por el poder que en nuestra cultura tienen los números simples, como 0 y 100, e incluso 32 y 212, mucho más apropiados, además, para el día a día.

Aunque la constante de Boltzmann k suele incluirse en la lista de constantes fundamentales, esto no es más que una consecuencia de una mala elección histórica. Si Ludwig Boltzmann hubiera llevado a cabo sus trabajos antes que Fahrenheit y Celsius los suyos, se habría visto que β era la medida natural para la temperatura, y podríamos habernos acostumbrado a expresar la temperatura en unidades del inverso del Julio, con valores bajos de β para sistemas calientes y altos para sistemas fríos.

Sin embargo, la convención estaba ya establecida con los sistemas calientes a temperaturas más altas que los fríos, y se introdujo k, mediante la relación $k\beta = 1/T$, para hacer corresponder la escala natural de temperaturas basada en β con la escala basada en T, convencional y profundamente arraigada. Esto es, la constante de Boltzmann no es más que un factor de conversión entre una escala convencional y bien establecida y la escala que, visto con perspectiva, la sociedad podría haber adoptado. La constante de Boltzmann no habría sido necesaria si β hubiera sido adoptada como medida de la temperatura.

Terminaremos esta sección con un detalle positivo. Hemos establecido que la temperatura, y concretamente β, es un parámetro que da cuenta de la distribución en el equilibrio de las moléculas de un sistema entre los estados disponibles de energía. Uno de los sistemas más fáciles de imaginar en este contexto es un gas perfecto (o «ideal»), en el que imaginamos las moléculas como integrantes de un enjambre caótico, algunas de ellas moviéndose rápidamente, otras despacio, viajando en línea recta hasta chocar entre sí, rebotando en direcciones diferentes y a velocidades distintas, y golpeando contra las paredes en una tormenta de impactos, dando lugar así a lo que interpretamos como presión. Un gas es un conjunto caótico de moléculas (de hecho, las palabras «gas» y «caos» provienen de la misma raíz), caótico en la distribución espacial y en la distribución de velocidades moleculares. Cada velocidad se corresponde con una energía cinética dada, y se puede utilizar la distribución de Boltzmann para expresar la distribución de velocidades, a través de la distribución de moléculas entre los estados posibles de energía de traslación; y relacionar esa distribución de velocidades con la temperatura. La expresión resultante se denomina *distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann*, ya que fue James Clerk Maxwell (1831-1879) el primero que la dedujo, de una forma ligeramente diferente. Cuando se lleva a cabo el cálculo,

se encuentra que la velocidad media de las moléculas crece con el cuadrado de la temperatura absoluta. Así, en un día templado (25 °C, 298 K) la velocidad media de las moléculas del aire es un 4% mayor que su velocidad media en un día frío (0 °C, 273 K). Podemos pensar entonces en la temperatura como en una medida de la velocidad media de las moléculas de un gas, correspondiendo las temperaturas altas a velocidades medias altas y las bajas a velocidades medias bajas (figura 5).



5. Distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades para moléculas de diferente masa y a diferente temperatura. Véase cómo las moléculas ligeras tienen velocidades medias mayores que las moléculas pesadas. Esta distribución tiene consecuencias en la composición de las atmósferas planetarias, ya que las moléculas ligeras (como las de hidrógeno y helio) pueden escapar al espacio.

* * *

Llegados a este punto, podría ser apropiado un resumen en dos o tres palabras. Desde el exterior, desde el punto de vista de un observador situado, como siempre, en los alrededores (el medio), la temperatura es una propiedad que revela, para dos sistemas puestos en contacto mediante paredes diatérmicas, si estarán en equilibrio térmico —tienen la misma temperatura— o si tendrá lugar un cambio de estado —tienen diferente temperatura— que continuará hasta que las temperaturas se igualen. Desde el interior, desde el punto de vista de un observador interno al sistema, con aguda visión microscópica, capaz de percibir la distribución de moléculas entre los estados disponibles de energía, la temperatura es el único parámetro que está relacionado con las poblaciones de los mismos. A medida que se incrementa la temperatura, dicho observador verá un desplazamiento de las poblaciones hacia estados de mayor energía; y conforme disminuye, las poblaciones vuelven a los estados de menor energía. A una temperatura dada, la población relativa de un estado decrece con la energía del mismo. El hecho de que la población de los estados de mayor energía se incremente progresivamente al subir la temperatura, significa que cada vez son más las moléculas que se mueven (rotaciones y vibraciones incluidas) vigorosamente, o que los átomos de un sólido, atrapados en su posición, están vibrando con más vigor en torno a sus posiciones medias. Agitación y temperatura van de la mano.

2. LA PRIMERA LEY

La conservación de la energía

Suele pensarse que la primera ley de la termodinámica es la menos complicada de entender, ya que es una extensión de la *ley de conservación de la energía,* del hecho de que la energía ni se crea ni se destruye. Es decir, fuera cual fuera la energía que había en el comienzo del universo, será la misma que haya al final del mismo. Pero la termodinámica es una materia sutil, y la primera ley es mucho más interesante de lo que esta observación pudiera sugerir. Es más, al igual que la ley cero, que propició la introducción de la propiedad «temperatura» y la clarificación de la misma, la primera ley motiva la introducción del escurridizo concepto de «energía» y ayuda a aclarar su significado.

En principio, supondremos que no tenemos indicio alguno sobre la existencia de una propiedad semejante, igual que al introducir la ley cero no dimos por supuesta la existencia de algo a lo que debiéramos llamar temperatura, sino que nos vimos obligados a hacerlo como consecuencia de la ley. Tan solo supondremos conocidos algunos conceptos bien establecidos en mecánica y dinámica, tales como masa, peso, fuerza y trabajo. En concreto, basaremos toda esta presentación en la comprensión del concepto de «trabajo».

El *trabajo* es movimiento contra la acción de una fuerza. Trabajamos cuando levantamos un peso contra la acción de la gravedad. La cantidad de trabajo que realizamos depende de la masa del objeto, de la fuerza de la atracción gravitatoria sobre él y de la altura hasta la que lo levantamos. Usted mismo podría ser el peso: trabaja cuando sube una escalera; el trabajo que

hace es proporcional a su peso y a la altura hasta la que sube. También trabaja cuando monta en bicicleta contra el viento: cuanto más fuerte sea el viento y más lejos vaya, más trabaja. Trabaja cuando estira o comprime un muelle, y la cantidad de trabajo que hace depende de la resistencia del muelle y de cuánto lo estire o lo comprima.

Cualquier trabajo es equivalente a levantar un peso. Por ejemplo, en vez de pensar en estirar un muelle podríamos unir el muelle estirado a una polea con un peso y observar cuánto sube el peso cuando el muelle vuelve a su longitud natural. La cantidad de trabajo necesaria para levantar una masa m (50 kg, por ejemplo) hasta una altura h (2,0 m, por ejemplo) sobre la superficie de la Tierra se calcula mediante la fórmula mgh, donde g es una constante denominada *aceleración en caída libre,* cuyo valor a nivel del mar es aproximadamente 9,8 m s^{-2}. Levantar un peso de 50 kg a 2,0 m requiere un trabajo igual a 980 kg m^2 s^{-2}. Como vimos en la nota n.° 2, esa curiosa combinación de unidades «kilogramo por metro al cuadrado dividido por segundo al cuadrado» se denomina *Julio* (su símbolo es J). Así que para levantar nuestro peso hemos realizado un trabajo de 980 Julios (980 J).

El trabajo es la base primordial de la termodinámica y, concretamente, de la primera ley. Cualquier sistema posee la capacidad de realizar trabajo. Un muelle comprimido o estirado, por ejemplo, puede realizar un trabajo: como hemos señalado, se puede usar para levantar un peso. Una batería eléctrica posee la capacidad de realizar trabajo, ya que puede conectarse a un motor que, a su vez, servirá para levantar un peso. Un trozo de carbón en una atmósfera con aire puede usarse para realizar trabajo, si se quema para ser empleado como combustible de alguna máquina. Aunque no es del todo evidente, cuando hacemos pasar una corriente eléctrica a través de un calentador estamos realizando trabajo, ya que esa misma corriente podría utilizarse para levantar un peso si la hiciéramos pasar por un motor

eléctrico en vez de por el calentador. Una vez que hayamos introducido el concepto de calor, quedará claro por qué un calentador se llama «calentador» y no «trabajador». Pero dicho concepto no ha aparecido todavía.

Siendo el trabajo un concepto primordial en la termodinámica, necesitamos un término para referirnos a la capacidad de realizar trabajo que posee un sistema: dicha capacidad se denomina *energía.* Un muelle completamente estirado tiene mayor capacidad para realizar trabajo que ese mismo muelle si solo está ligeramente estirado: el muelle completamente estirado posee mayor energía que el muelle ligeramente estirado. Un litro de agua caliente tiene la capacidad de realizar más trabajo que un litro de agua fría: un litro de agua caliente tiene mayor energía que un litro de agua fría. La energía no tiene nada de misterioso en este contexto: no es más que una medida de la capacidad de un sistema para realizar trabajo, y sabemos exactamente qué entendemos por trabajo.

* * *

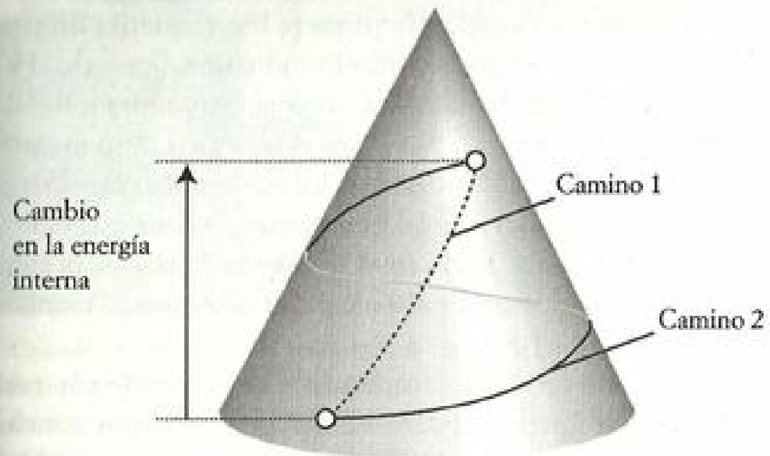
Extendamos ahora a la termodinámica estos conceptos de la dinámica. Supongamos que tenemos un sistema encerrado entre paredes adiabáticas (no conductoras térmicas). En el capítulo 1 establecimos el concepto de «adiabático» mediante la ley cero, así que no hemos recurrido a un término no definido. En la práctica, aplicamos «adiabático» a un recipiente térmicamente aislado, como un termo bien aislado al vacío. Podemos observar la temperatura del contenido del termo mediante un termómetro, otro concepto que introdujimos gracias a la ley cero, así que seguimos pisando sobre seguro. Ahora llevaremos a cabo algunos experimentos.

Para empezar, agitemos el contenido del termo (o sea, el sistema) con palas accionadas mediante un peso que desciende,

y anotemos el cambio de temperatura provocado por dicha agitación. Exactamente un experimento de este estilo fue el que llevó a cabo J. P. Joule (1818-1889), uno de los padres de la termodinámica, en los años posteriores a 1843. Sabemos cuánto trabajo se ha realizado si conocemos la magnitud del peso y la distancia que ha recorrido en su caída. Retiramos el aislante y dejamos que el sistema vuelva al estado inicial. Después, reponemos el aislante e introducimos un calentador en el sistema; hacemos pasar a través de él una corriente eléctrica durante el tiempo necesario para que el trabajo realizado sea igual al que hizo el peso que descendía. Podríamos realizar otras medidas, para hallar la relación entre la corriente que circula por un motor durante diferentes periodos de tiempo y la altura hasta la que el motor levanta pesos; ello permitiría interpretar la combinación de tiempo y corriente en términos de cantidad de trabajo realizado. La conclusión a la que llegaríamos en estos dos experimentos y en otros muchos similares es que *una misma cantidad de trabajo, independientemente de cómo se realice, provoca en el sistema un mismo cambio de estado.*

Es como escalar una montaña por diferentes caminos, cada uno de los cuales corresponde a una manera diferente de realizar trabajo. Si empezamos en el mismo campo base y llegamos al mismo destino, habremos escalado la misma altura independientemente del camino que hayamos seguido entre ellos. Esto es, podemos asignar un número (la «altitud») a cada punto de la montaña y calcular la altura que hemos escalado en nuestro ascenso, independientemente del camino, restando la altura inicial de la final. Lo mismo puede aplicarse a nuestro sistema. El hecho de que el cambio de estado sea independiente del camino significa que podemos asignar un número, que denominaremos *energía interna* (cuyo símbolo es *U*), a cada estado del sistema. Y entonces podemos calcular el trabajo necesario para viajar entre dos estados cualesquiera mediante la diferencia entre

los valores inicial y final de la energía interna; y escribir *trabajo necesario* = *U*(final) – *U*(inicial) (figura 6).



6. El hecho de que se requiera la misma cantidad de trabajo para cambiar el estado de un sistema entre dos puntos dados, siendo diferentes las formas de realizar dicho trabajo, de manera análoga a cómo distintos caminos sobre una montaña conducen a un mismo cambio de altitud, conduce al reconocimiento de la existencia de una propiedad que conocemos con el nombre de energía interna.

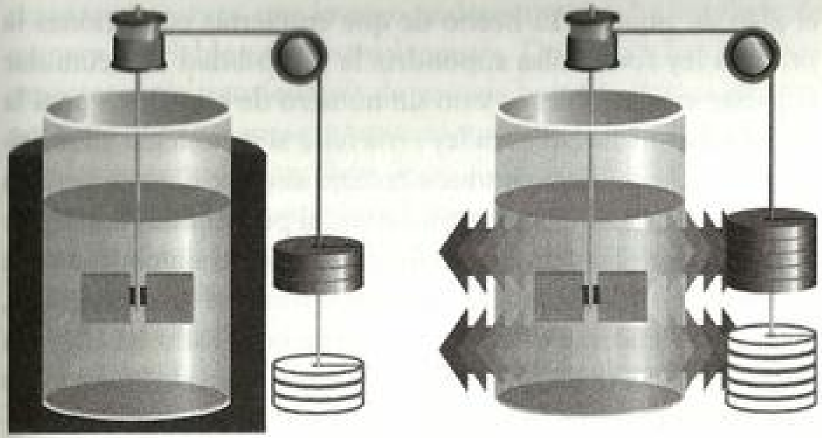
El hecho de que el trabajo necesario para moverse entre dos estados determinados de un sistema adiabático (hay que recordar que el sistema era adiabático) sea independiente del camino nos ha llevado a reconocer la existencia de una propiedad del sistema que es medida de su capacidad para realizar trabajo. En termodinámica, una propiedad que depende únicamente del estado en que se encuentre el sistema y que sea independiente del modo en que se consiguió que el sistema lo alcanzara (como la altitud en geografía) se denomina *función de estado.* Nuestras observaciones nos han llevado de esta forma a la introducción de una función de estado llamada energía interna. Pudiera ser que llegados a este punto aún no entendamos la esencia de la

energía interna, pero tampoco entendíamos la esencia de la función de estado que denominamos temperatura la primera vez que la encontramos, en el contexto de la ley cero.

Aún no hemos llegado a la primera ley: requerirá un poco más de trabajo, tanto en sentido literal como figurado. Para conseguirlo, sigamos con el mismo sistema, pero retirando el aislamiento, de manera que ya no sea adiabático. Supongamos que volvemos a agitarlo mediante el mismo procedimiento, partiendo del mismo estado inicial y continuando hasta que el sistema alcance el mismo estado final. Observaremos que la cantidad de trabajo necesaria para alcanzar dicho estado final es distinta.

Lo habitual será que descubramos que es necesario realizar más trabajo que en el caso adiabático. Debemos concluir que el trabajo no es el único agente capaz de hacer variar la energía interna. Una manera de interpretar esta variación adicional es atribuirla a la transferencia de energía del sistema al medio debida a la diferencia de temperatura, diferencia esta ocasionada por el trabajo realizado al agitar el contenido. La transferencia de energía debida a una diferencia de temperaturas se denomina *calor*.

Es muy fácil medir la cantidad de energía que se transfiere en forma de calor al sistema o desde él: medimos el trabajo necesario para provocar en el sistema adiabático un cambio determinado, después medimos el trabajo necesario para provocar el mismo cambio en el sistema diatérmico (el sistema sin aislamiento) y restamos un valor de otro. La diferencia entre ambos es la energía transferida en forma de calor. Obsérvese que la medida de un concepto tan escurridizo como es el «calor» se ha convertido, recurriendo a una formulación puramente mecánica, en la diferencia de alturas alcanzadas por un peso en su caída para conseguir un cambio de estado determinado bajo condiciones diferentes (figura 7).



7. Cuando un sistema es adiabático (a la izquierda), una cierta cantidad de trabajo provoca un cambio de estado determinado. Para que dicho sistema sufra el mismo cambio de estado en un recipiente no-adiabático (a la derecha) es necesario realizar más trabajo. La diferencia entre ambos es igual a la energía perdida en forma de calor.

Estamos a un paso de la primera ley. Supongamos que tenemos un sistema cerrado y que lo utilizamos para realizar trabajo o para ceder energía en forma de calor. Su energía interna disminuye. Después, dejamos el sistema aislado del medio tanto tiempo como queramos y volvemos a observarlo. Nos encontraremos siempre con que su capacidad para realizar trabajo —su energía interna— no ha recuperado el valor inicial. Dicho de otra forma,

> la energía interna de un sistema aislado permanece constante.

Esta es la primera ley de la termodinámica; o al menos uno de sus enunciados, ya que dicha ley puede establecerse de muchas formas equivalentes.

Otra de las leyes universales de la naturaleza, en este caso de la naturaleza humana, establece que la estafa se sustenta sobre

el afán de riqueza. El hecho de que en ciertas condiciones la primera ley fuera falsa supondría la posibilidad de acumular riquezas incalculables —y un sin número de beneficios para la humanidad—. La primera ley sería falsa si un sistema adiabático y cerrado pudiera producir trabajo sin que disminuyera su energía interna. Dicho de otra forma, si pudiéramos conseguir el *movimiento perpetuo,* un trabajo producido sin consumo de combustible. El movimiento perpetuo jamás se ha conseguido, a pesar del enorme esfuerzo que se ha empleado en ello. En multitud de ocasiones se ha afirmado que se había logrado; todas ellas implicaban cierto grado de engaño. Las oficinas de patentes ya no tienen en cuenta este tipo de máquinas, porque la primera ley se considera inviolable y no merece la pena emplear tiempo ni esfuerzo en considerar informes sobre su ruptura. En ciertos casos está probablemente justificado cerrarse en banda en el terreno de la ciencia, y desde luego en el de la tecnología.

* * *

Tenemos que llevar a cabo algunas tareas de desbrozo antes de dejar la primera ley. En primer lugar, tenemos la utilización del término «calor» en el lenguaje cotidiano. El calor fluye, nosotros calentamos. En termodinámica el calor no es un ente, ni siquiera una forma de energía: *el calor es un modo de transferencia de energía.* No es una forma de energía, ni un fluido de ningún tipo; nada del estilo. El calor es transferencia de energía en virtud de una diferencia de temperaturas. Calor es el nombre de un proceso y no el nombre de un ente.

El discurso del día a día se estancaría si insistiéramos en la utilización precisa de la palabra calor, ya que es muy conveniente hablar de calor fluyendo de aquí a allá y de calentar un objeto. El primero de estos usos cotidianos se debió a la visión del calor como un fluido verdadero que se trasvasaba entre objetos con diferente temperatura, una imagen poderosa que se ha instalado de manera indeleble en nuestro lenguaje. De hecho, hay muchos aspectos de la transferencia de energía bajo gradientes de temperatura que se manejan matemáticamente de manera exitosa si el calor se considera un flujo de un fluido sin masa («imponderable»). Pero esto no es más que una coincidencia; no es un indicador de que el calor sea de hecho un fluido, igual que la propagación de la elección de los consumidores no es un fluido tangible aunque pueda manejarse con las ecuaciones parecidas.

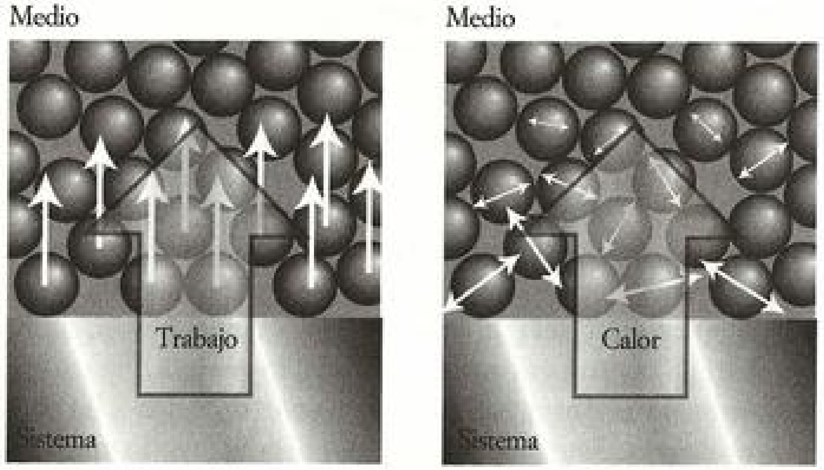
Lo que deberíamos decir, aunque normalmente es demasiado aburrido hacerlo una y otra vez, es que la energía se transfiere en forma de calor (esto es, como resultado de una diferencia de temperatura). Para ser precisos, debiéramos reemplazar el verbo calentar por circunloquios tales como «conseguir una diferencia de temperaturas tal que la energía fluye en la dirección deseada a través de una pared diatérmica». Pero la vida es demasiado corta y parece conveniente adoptar la soltura despreocupada del lenguaje cotidiano, excepto cuando queramos ser muy precisos; cruzaremos los dedos y así lo haremos, pero recordemos que tales atajos deben ser bien entendidos.

* * *

Probablemente hayan detectado algo escurridizo en las observaciones anteriores, porque aunque hemos advertido sobre el peligro de considerar el calor como un fluido, hay un tufillo a fluidez en nuestra utilización del término energía. Parece que simplemente hayamos trasladado la noción de fluido a un nivel más profundo. Este aparente engaño se resuelve sin embargo al identificar la naturaleza molecular de calor y trabajo. Como de costumbre, escarbar en el submundo de los fenómenos los clarifica. En termodinámica siempre distinguimos entre los modos de transferencia de energía mediante la observación del medio:

el sistema es ciego frente a los procesos mediante los cuales se le proporciona o se le extrae energía. Podemos pensar que un sistema es como un banco: el dinero se puede sacar o ingresar en una divisa u otra, pero una vez dentro no existe distinción alguna entre el tipo de fondos en el que se almacenan las reservas.

Empecemos con la naturaleza molecular del trabajo. Hemos visto que a nivel observacional realizar trabajo es equivalente a levantar un peso. Desde el punto de vista molecular el levantamiento de un peso se corresponde con el movimiento en una misma dirección de todos sus átomos. Entonces, cuando se levanta un bloque de hierro todos los átomos se mueven hacia arriba de manera uniforme. Cuando el bloque desciende —y realiza trabajo sobre el sistema, como comprimir un muelle o un gas, e incrementa la energía interna del mismo— todos sus átomos se mueven hacia abajo de manera uniforme. *El trabajo es la transferencia de energía mediante el movimiento uniforme de los átomos en el medio* (figura 8).



8. Diferencia molecular entre la transferencia de energía en forma de trabajo (a la izquierda) y calor (a la derecha). Realizar trabajo tiene como consecuencia movimiento uniforme de átomos en el medio; calentar estimula el movimiento desordenado de los mismos.

Sigamos con la naturaleza molecular del calor. Vimos en el capítulo 1 que la temperatura es un parámetro que proporciona el número relativo de átomos en los estados permitidos de energía, y que los estados de mayor energía estarán tanto más ocupados cuanto mayor sea la temperatura. En términos más ilustrativos, un bloque de hierro a una temperatura alta consiste en átomos que oscilan con vigor en torno a sus posiciones medias. A una temperatura baja, los átomos siguen oscilando, pero con menos vigor. Si ponemos en contacto un bloque caliente de hierro con uno más frío, los átomos del extremo del bloque caliente, que oscilan con vigor, empujan a los del extremo del bloque frío y consiguen que estos se muevan con más vigor que antes; transmiten energía a sus vecinos al empujarlos. Ninguno de los bloques se mueve, sino que la energía se transfiere del bloque más caliente al más frío, al ponerlos en contacto, mediante estos empujones aleatorios. Esto es, *el calor es la transferencia de energía mediante el movimiento aleatorio de los átomos en el medio* (figura 8).

Una vez que la energía está dentro del sistema, ya sea mediante el movimiento uniforme de los átomos en el medio (el peso que desciende), ya sea mediante la oscilación aleatoria de los átomos (un objeto más caliente, como una llama), no queda recuerdo de cómo fue transferida. Una vez dentro la energía se almacena como energía cinética (o energía debida al movimiento) y energía potencial (o energía debida a la posición) de los átomos constituyentes; y tal energía podrá ser extraída bien como calor, bien como trabajo. La distinción entre trabajo y calor se hace desde el medio: el sistema ni guarda recuerdo del modo de transferencia ni se preocupa sobre cómo se usarán sus reservas de energía.

Esta ceguera frente al modo de transferencia precisa de alguna explicación más. Si se comprime un gas dentro de un recipiente adiabático mediante un peso que desciende, el émbolo entran-

te actúa como una raqueta en una partida microscópica de pimpón. Cuando una molécula golpea el émbolo resulta acelerada. Sin embargo, de vuelta al gas sufre colisiones con otras moléculas del sistema, de manera que este incremento de energía cinética se distribuye rápidamente entre las demás, y su dirección de movimiento se vuelve aleatoria. Cuando esa misma muestra de gas se calienta, los empujones aleatorios de los átomos del medio provocan un movimiento más vigoroso en las moléculas del gas, y la aceleración de las moléculas de las paredes conductoras térmicas se distribuye rápidamente por toda la muestra. Para el sistema, el resultado es el mismo.

Ahora podemos volver a la observación vagamente enigmática que hicimos antes, sobre el hecho de que sería mejor considerar un calentador eléctrico como un trabajador eléctrico. La corriente eléctrica que circula por la bobina (de hilo conductor) del calentador es un flujo uniforme de electrones. Los electrones de dicha corriente chocan con los átomos del conductor, que oscilan en torno a sus posiciones medias. Esto es, mediante un trabajo se eleva la energía —y la temperatura— de la bobina. Pero la bobina está en contacto térmico con el contenido del sistema, y el movimiento agitado de los átomos del conductor empuja a los átomos del sistema; esto es, el filamento calienta el sistema. Y así, aunque realizamos trabajo sobre el calentador, dicho trabajo se traduce en un calentamiento del sistema: el trabajador se convierte en calentador.

Una consideración para terminar: la interpretación molecular de calor y trabajo aclara un aspecto del nacimiento de la civilización. El fuego precedió al aprovechamiento de combustibles para producir trabajo. El calor del fuego —el suministro desordenado de energía en forma de movimiento caótico de átomos— es sencillo de conseguir, ya que el desorden no está sujeto a restricción alguna. El trabajo es energía domesticada y su consecución requiere de un mayor refinamiento. Por eso la

humanidad se topó fácilmente con el fuego, pero necesitó milenios para llegar al refinamiento de la máquina de vapor, el motor de combustión interna y el reactor.

* * *

Los creadores de la termodinámica eran perspicaces y se dieron cuenta rápidamente de que tenían que ser cuidadosos a la hora de especificar la manera en la que un proceso se llevaba a cabo. El detalle técnico que describiremos a continuación es de escasa relevancia para la primera ley en el nivel que consideramos aquí, pero resultará de vital importancia cuando lleguemos a la segunda ley.

En el capítulo 1 me referí al secuestro que la ciencia perpetra sobre palabras comunes para dotar de una mayor precisión a su significado. En el contexto que nos ocupa necesitamos considerar la palabra «reversible». En el lenguaje cotidiano un proceso reversible es aquel que puede revertirse. Así, el rodar de una rueda puede revertirse y, en principio, un viaje puede realizarse marcha atrás. La compresión de un gas puede revertirse tirando del émbolo que efectuó la compresión. En termodinámica, «reversible» significa algo bastante más refinado: un *proceso reversible* en termodinámica es aquel que se revierte mediante una modificación *infinitesimal* de las condiciones del medio.

La palabra clave aquí es infinitesimal. Pensemos en un gas en un sistema a determinada presión, con el émbolo moviéndose hacia fuera contra una presión externa menor; una variación infinitesimal de la presión externa no revertirá el movimiento del pistón. La expansión es reversible en el sentido coloquial del término, pero no en el termodinámico. Si un bloque de hierro (el sistema) a 20 °C se sumerge en un baño de agua a 40 °C, la energía fluirá en forma de calor del baño al bloque, y una variación infinitesimal de la temperatura del agua no afectará a la

dirección del flujo. En este caso la transferencia de energía en forma de calor no es reversible en el sentido termodinámico del término. Sin embargo, consideremos ahora el caso en el que la presión externa coincide exactamente con la presión del gas del sistema. Como vimos en el capítulo 1, decimos que el sistema y el medio se encuentran en equilibrio mecánico. Incrementemos la presión externa infinitesimalmente: el émbolo se mueve ligeramente hacia dentro. Disminuyamos la presión externa infinitesimalmente: el émbolo se mueve ligeramente hacia fuera. Vemos cómo el sentido de movimiento del émbolo cambia a causa de una variación infinitesimal de una propiedad del medio, en este caso la temperatura. La expansión es reversible en el sentido termodinámico del término. De manera análoga, consideremos un sistema que se encuentra a la misma temperatura que el medio. En este caso el sistema y el medio se hallan en equilibrio térmico. Si reducimos infinitesimalmente la temperatura del medio, la energía fluye en forma de calor desde el sistema. Si incrementamos infinitesimalmente la temperatura del medio, la energía fluye en forma de calor hacia el sistema. En este caso, la transferencia de energía en forma de calor es reversible en el sentido termodinámico del término.

La mayor cantidad de trabajo que puede realizarse tiene lugar para la expansión de un gas si esta es reversible en todo momento. Veamos por qué. Igualamos la presión externa a la presión del gas y después reducimos infinitesimalmente la presión externa: el émbolo se mueve un poquito hacia fuera. La presión del gas disminuye un poquito porque ahora ocupa un volumen mayor. Volvemos a reducir infinitesimalmente la presión externa, el émbolo se mueve otro poquito hacia fuera, y la presión del gas disminuye un poquito más. Se continúa este proceso de igualación efectiva de la presión externa a la presión decreciente del gas hasta que el émbolo se ha desplazado hacia fuera una cantidad dada y, mediante su conexión a un peso, ha realizado cierta cantidad de trabajo. No es posible realizar una cantidad de trabajo mayor que esta, porque, si en cualquier estadio la presión externa se incrementara incluso infinitesimalmente, el émbolo se movería hacia dentro en vez de hacia fuera. Esto es, al asegurarnos en todo momento de que la expansión es reversible en el sentido termodinámico del término, el sistema realiza trabajo máximo. Esta conclusión es general: *los cambios reversibles consiguen trabajo máximo*. Recurriremos a esta generalización en los capítulos siguientes.

* * *

Los termodinámicos también son sutiles al discutir la cantidad de calor que puede extraerse de un sistema, como un combustible que se quema. Podemos entender el problema como sigue. Supongamos que se quema una cierta cantidad de hidrocarburos en un recipiente equipado con un émbolo. Al quemarse, el combustible genera dióxido de carbono y vapor de agua, que ocupan más volumen que el que ocupaban combustible y oxígeno; el émbolo se desplaza hacia fuera empujado por los productos finales. Esta expansión requiere de la realización de un trabajo. Esto es, cuando un combustible se quema en un recipiente que puede expandirse, parte de la energía liberada en la combustión se invierte en realizar trabajo. Si la combustión tiene lugar en un recipiente de paredes rígidas, libera la misma cantidad de energía, pero no se invierte parte de ella en realizar trabajo porque la expansión es imposible. Dicho de otra forma, se dispone de más energía en forma de calor en este último caso que en el primero. Para calcular el calor que puede producirse en el primer caso debemos tener en cuenta la energía que se usa para hacer sitio al dióxido de carbono y al agua, y restarla de la variación de energía total. Esto debe hacerse incluso si físicamente no hay émbolo —si el combustible se quema en un plato—

porque, aunque no lo podamos ver tan claramente, los productos gaseosos tienen que abrirse hueco igual.

Los termodinámicos han desarrollado una manera más inteligente para tener en cuenta la energía utilizada en realizar trabajo siempre que tiene lugar un cambio, en particular la combustión de un carburante, sin necesidad de calcular explícitamente el trabajo en cada caso. Para hacerlo se fijan, en vez de en la energía interna de un sistema —en su energía total—, en una cantidad muy relacionada con ella: la *entalpía* (cuyo símbolo es H). El nombre proviene de las palabras griegas «calor dentro», y aunque, como ya hemos advertido, el «calor» no existe en tal sentido (es un proceso, no una cosa), para los prudentes el nombre está bien elegido, como veremos. La relación formal entre la entalpía H y la energía interna U se expresa fácilmente mediante $H = U + pV$, donde p es la presión del sistema y V su volumen. De esta relación se deduce que la entalpía de un litro de agua abierto a la atmósfera es solo 100 J mayor que su energía interna; sin embargo, es mucho más importante entender su significado que detectar pequeñas diferencias en los valores numéricos.

Resulta entonces que la energía liberada en forma de calor por un sistema capaz de expandirse o contraerse libremente cuando tiene lugar un proceso es distinta de la energía total liberada durante el mismo proceso y es igual a la variación de entalpía del sistema. Esto es, de manera mágica —de hecho, mediante las matemáticas— la fuga de energía desde el sistema en forma de trabajo se puede tener en cuenta sin más que atender a la variación de entalpía. Dicho de otra manera, la entalpía es la base de una especie de truco contable que lleva la cuenta de manera invisible del trabajo realizado por el sistema, y que revela la cantidad de energía que se libera en forma de calor en el supuesto de que el sistema pueda expandirse libremente contra una atmósfera que ejerza presión constante sobre él.

Y de ahí que, si nos interesa saber el calor que puede generarse mediante la combustión de un carburante en un recipiente abierto, un horno por ejemplo, utilicemos las tablas de entalpías para calcular la variación de entalpía asociada a dicha combustión. Esta variación se representa mediante ΔH; la letra mayúscula griega delta se utiliza en termodinámica para expresar la variación de una cantidad. Identificamos entonces la variación calculada con el calor generado por el sistema. Un ejemplo concreto: la variación de entalpía asociada a la combustión de un litro de gasolina es de aproximadamente 33 MegaJulios (1 MegaJulio, que se escribe 1 MJ, es igual a 1 millón de Julios). Así que sabemos sin necesidad de realizar ningún otro cálculo que si quemamos un litro de gasolina en un recipiente abierto obtendremos 33 MJ de calor. Un análisis en profundidad de dicho proceso demuestra que en esa combustión el sistema tiene que realizar un trabajo de unos 130 kiloJulios (1 kiloJulio, que se escribe 1 kJ, es igual a mil Julios) para hacer sitio para los gases que se generan, pero no podemos disponer de dicha energía en forma de calor.

Podríamos extraer esos 130 kJ adicionales, que son una cantidad suficiente para calentar cerca de medio litro de agua a temperatura ambiente hasta llevarla a ebullición, si evitamos que los gases se expandan, de manera que toda la energía liberada en la combustión lo sea en forma de calor. Una forma de conseguirlo, de obtener toda la energía en forma de calor, sería realizar la combustión en un recipiente cerrado de paredes rígidas, en cuyo caso no podría expandirse y no podría perder energía realizando trabajo. En la práctica es mucho más fácil, desde el punto de vista tecnológico, utilizar hornos abiertos a la atmósfera, y además la diferencia entre ambos casos es demasiado pequeña para que el esfuerzo merezca la pena. Sin embargo, para el formalismo de la termodinámica, que es una materia precisa y lógica, es esencial hacer el recuento de energías de manera

exacta y sistemática. Las diferencias en las variaciones de energía interna y entalpía deben tenerse en cuenta siempre en el formalismo de la termodinámica.

La vaporización de un líquido requiere de un aporte de energía, para que sus moléculas se separen unas de otras. Habitualmente esta energía se suministra en forma de calor —esto es, mediante el establecimiento de una diferencia de temperatura entre el líquido y el medio—. En otros tiempos la energía extra del vapor se denominaba «calor latente» porque se liberaba cuando el vapor volvía a condensarse a líquido, luego estaba en cierto sentido «latente» en el vapor. La capacidad de escaldar del vapor de agua es un ejemplo de ello. La termodinámica moderna identifica el suministro de energía en forma de calor con una variación de entalpía del líquido, y ha sustituido el término «calor latente» por el de *entalpía de vaporización*. La entalpía de vaporización de 1 g de agua es casi de 2 kJ. Así que la condensación de 1 g de vapor de agua libera 2 kJ de calor, cantidad suficiente para destruir las proteínas de nuestra piel allí donde entre en contacto con ella. Existe un término análogo para el calor necesario para fundir un sólido: la «entalpía de fusión». A igualdad de gramos, al ser la entalpía de fusión mucho menor que la de vaporización, no nos escaldamos al tocar agua que se está congelando.

* * *

En el capítulo 1, en el contexto de la ley cero, vimos que la «temperatura» es un parámetro que nos permite conocer la ocupación de los niveles disponibles de energía del sistema. Nuestra tarea será, a continuación, ver la relación entre esta propiedad de la ley cero y la energía interna —propiedad de la primera ley— y la entalpía —propiedad derivada del recuento de calor.

Al incrementarse la temperatura de un sistema, la cola de altas energías de la distribución de Boltzmann se alarga, y las poblaciones emigran desde estados de menor energía a estados de mayor energía. Como consecuencia de ello la energía *media* aumenta, ya que este valor tiene en cuenta las energías de los estados disponibles y el número de moléculas que se encuentran en cada uno de ellos. Dicho de otra manera, según se incrementa la temperatura la energía interna crece. La entalpía también crece, pero no necesitamos fijarnos en ella por separado, ya que su variación es más o menos la misma que la de la energía interna.

Se denomina *capacidad calorífica* del sistema (su símbolo es *C*)[3] a la pendiente de la gráfica de la energía interna frente a la temperatura. Para provocar un mismo incremento de temperatura, las sustancias con capacidad calorífica alta (como el agua) necesitan mayor cantidad de calor que aquellas con capacidad calorífica baja (como el aire). En el formalismo de la termodinámica tienen que especificarse las condiciones bajo las que se produce el calentamiento. Por ejemplo, si el calentamiento tiene lugar bajo condiciones de presión constante y la muestra es capaz de expandirse libremente, parte de la energía suministrada en forma de calor se invierte en la expansión, en realizar trabajo. Quedará menos energía disponible y por ello el incremento de temperatura de la muestra será menor que cuando se fuerza a que su volumen permanezca constante, y obtendremos una capacidad calorífica más alta. La diferencia entre las capacidades caloríficas de un sistema a volumen constante y a presión constante son significantes, en la práctica, para los gases, ya que

[3] Para ser casi precisos, la definición de capacidad calorífica es C = (calor suministrado)/(aumento de temperatura resultante). Al suministrar 1 J de calor a 1 g de agua se consigue un aumento de temperatura de unos 0,2 °C.

sufren grandes cambios de volumen si se calientan en recipientes que permitan la expansión.

Las capacidades caloríficas dependen de la temperatura. Una observación experimental que jugará un papel importante en el próximo capítulo es el hecho de que la capacidad calorífica de cualquier sustancia se anula cuando la temperatura tiende al cero absoluto ($T = 0$). Una capacidad calorífica muy baja implica que una transferencia diminuta de calor a un sistema tiene como resultado un aumento significativo de su temperatura; este es uno de los problemas que se presentan a la hora de alcanzar temperaturas muy bajas: cuando incluso una pequeña fuga de calor hacia el sistema afecta gravemente a su temperatura (véase capítulo 5).

Podemos profundizar en el origen molecular de la capacidad calorífica si recurrimos —como siempre— a la distribución de moléculas entre los estados disponibles. Existe un teorema físico fundamental que recibe el nombre de *teorema de fluctuación-disipación,* que implica que la capacidad de un sistema para disipar (esencialmente absorber) energía es proporcional a la magnitud de las fluctuaciones de la propiedad correspondiente en torno a su valor medio. La capacidad calorífica es un término disipativo: es una medida de la capacidad de una sustancia para absorber la energía que le es suministrada en forma de calor. El término fluctuante correspondiente es la propagación de las poblaciones entre los niveles de energía de sistema. Cuando todas las moléculas de un sistema están en un único estado, no hay propagación de poblaciones y la «fluctuación» de poblaciones es nula. Como vimos en el capítulo 1, a $T = 0$ el único estado ocupado es el de menor energía, así que a partir del teorema de fluctuación–disipación podemos concluir que la capacidad calorífica será nula también, y así se comprueba. A temperaturas más altas las poblaciones se propagan a lo largo de un conjunto de estados y, por ello, la capacidad calorífica no es nula, como puede comprobarse.

En la mayor parte de los casos, la propagación de poblaciones se incrementa cuando sube la temperatura, por ello lo habitual es que la capacidad calorífica aumente cuando se eleva la temperatura, y así se comprueba. La relación es, sin embargo, algo más compleja, ya que el papel que juega la propagación de poblaciones disminuye al incrementarse la temperatura, y así, aunque la propagación aumenta, la capacidad calorífica no aumenta tan rápidamente como ella. En algunos casos, la disminución de la constante de proporcionalidad que relaciona la propagación con la capacidad calorífica equilibra exactamente el incremento de la propagación; la capacidad calorífica alcanza así un valor constante. Es el caso de la contribución de todos los modos básicos de movimiento: traslación (desplazamiento en el espacio), rotación y vibración de las moléculas; todos ellos alcanzan un valor constante.

Para entender los valores concretos de la capacidad calorífica de una sustancia y el incremento de la energía interna cuando se eleva la temperatura, necesitamos comprender primero la dependencia de los niveles de energía de una sustancia con respecto a su estructura. En términos generales, cuando los átomos son pesados los niveles de energía están cerca unos de otros. Además, los niveles de energía de traslación están tan próximos entre sí que constituyen casi un continuo, los niveles rotacionales de las moléculas de los gases están bastante separados y los niveles de energía vibracional —los asociados a la oscilación de los átomos en las moléculas— se encuentran muy separados. Por ello, cuando se calienta una muestra gaseosa las moléculas se excitan fácilmente hacia estados traslacionales más altos (es decir, se mueven más rápido) y, en todos los casos prácticos, se propagan rápidamente por muchos estados rotacionales (esto es, rotan más rápido). En ambos casos la energía media de las moléculas, y por tanto la energía interna del sistema, se incrementa cuando sube la temperatura.

Las moléculas de los sólidos no tienen libertad ni para moverse en el espacio ni para rotar. Pueden, sin embargo, oscilar en torno a sus posiciones medias, y adquirir energía de esta manera. Este temblar colectivo de todo el sólido tiene lugar a frecuencias mucho menores que las oscilaciones de los átomos en las moléculas, así que es más fácil excitarlas. Cuando se suministra energía a una muestra sólida se excitan estas oscilaciones, las poblaciones de los estados de mayor energía se incrementan al alcanzar la distribución de Boltzmann niveles más altos, y observamos que la temperatura del sólido aumenta. Se pueden realizar observaciones similares para los líquidos, en los que el movimiento molecular está menos restringido que en los sólidos. El agua tiene una capacidad calorífica muy alta, lo que significa que se requiere mucha energía para elevar su temperatura. A cambio, el agua caliente almacena mucha energía, lo que explica el hecho de que sea tan buen medio para los sistemas de calefacción central (ya que además es barata) y el hecho de que los océanos se calienten despacio y se enfríen despacio, con la importancia que ello comporta para el clima.

Como hemos señalado, la energía interna no es más que la energía total del sistema, la suma de la energía de todas las moléculas y de sus interacciones. Es mucho más difícil dar una interpretación molecular de la entalpía, ya que es una propiedad artificialmente creada para llevar la contabilidad del trabajo de expansión y no es tan fundamental como la energía interna. Para los propósitos de esta exposición, lo mejor es pensar en la entalpía como medida de la energía total y a la vez tener en cuenta que esto no es exactamente así. En pocas palabras, cuando se eleva la temperatura de un sistema, sus moléculas ocupan estados de energía cada vez más altos y, en consecuencia, su energía media, la energía interna, y también la entalpía se incrementan. Solo se pueden ofrecer interpretaciones moleculares precisas de las propiedades fundamentales de un sistema, como su temperatura, su energía interna y —como veremos en el próximo capítulo— su entropía. No puede hacerse lo mismo para propiedades «contables», las que se han introducido de manera artificial simplemente para que sea más sencillo realizar los cálculos.

* * *

La primera ley se basa esencialmente en la conservación de la energía, en el hecho de que la energía no puede crearse ni destruirse. Las leyes de conservación —las leyes que establecen que una propiedad determinada no varía— tienen orígenes muy profundos; es una de las razones por las que los científicos, y los termodinámicos en particular, se emocionan tanto cuando no ocurre nada. Hay un teorema célebre, el *teorema de Noether*, propuesto por la matemática alemana Emmy Noether (1882-1935), que establece que a toda ley de conservación le corresponde una simetría. Así, las leyes de conservación se basan en diferentes aspectos de la forma del universo que habitamos. En el caso particular de la conservación de la energía, la simetría es la de la forma del tiempo. La energía se conserva porque el tiempo es uniforme: el tiempo fluye a un ritmo constante, no se amontona y transcurre más rápidamente para luego dilatarse y transcurrir más despacio. El tiempo es una coordenada con estructura uniforme. Si el tiempo se amontonara y se dilatara, la energía no se conservaría. Por ello la primera ley de la termodinámica se basa en un aspecto muy profundo de nuestro universo, y los primeros termodinámicos estaban investigando la forma del mismo sin saberlo.

3. LA SEGUNDA LEY

El aumento de entropía

Cuando daba conferencias sobre termodinámica para estudiantes universitarios, las empezaba a menudo diciendo que ninguna otra disciplina científica ha contribuido tanto a la liberación del espíritu humano como la segunda ley de la termodinámica. Espero que vean a lo largo de este capítulo por qué tengo esa opinión, y quizá terminen compartiéndola.

La segunda ley tiene la reputación de ser recóndita, notoriamente complicada, y una prueba de fuego de alfabetización científica. Así, el novelista y antes químico C. P. Snow es famoso por haber afirmado en su conferencia *Las dos culturas* que desconocer la segunda ley de la termodinámica equivale a no haber leído ninguna obra de Shakespeare. De hecho, tengo serias dudas de que Snow entendiera la ley; pero coincido con su opinión. La segunda ley tiene una importancia capital en el conjunto de la ciencia, y por ello en nuestra comprensión racional del universo, porque proporciona la base para comprender por qué ocurre *cualquier* cambio. No es solo la base para entender por qué funcionan los motores y ocurren las reacciones químicas, sino que también es la base para comprender las más exquisitas consecuencias de las reacciones químicas: los actos de la creatividad literaria, artística y musical que realzan nuestra cultura.

Como hemos visto para la ley cero y la primera ley, la formulación e interpretación de una ley de la termodinámica nos conduce a la introducción de una propiedad termodinámica del sistema: la temperatura, *T,* surge de la ley cero, y la energía interna, *U,* de la primera ley. De manera análoga, la segunda ley implica la existencia de otra propiedad termodinámica, la *entropía*

(cuyo símbolo es *S*). Para fijar nuestras ideas de manera concreta cuanto antes, será útil tener en cuenta a lo largo de esta exposición que mientras que *U* es una medida de la *cantidad* de energía que posee un sistema, *S* es una medida de la *calidad* de dicha energía: una entropía alta quiere decir alta calidad; una entropía baja quiere decir baja calidad. En lo que queda de capítulo elaboraremos esta interpretación y mostraremos sus consecuencias. Al final, una vez establecida la existencia de *T*, de *U* y de *S*, habremos completado los cimientos de la termodinámica clásica en el sentido de que todo el conjunto de esta materia se basa en estas tres propiedades.

Una consideración final al respecto, que impregnará todo el capítulo, es que el poder de la ciencia emana de la abstracción. Así, aunque una característica de la naturaleza pueda establecerse mediante la observación atenta de un sistema concreto, al expresar dicha observación en términos abstractos se extiende enormemente el alcance de su aplicación. En este sentido, veremos en este capítulo que aunque la segunda ley se estableció mediante observaciones realizadas sobre la torpe y pesada realidad de hierro fundido de una máquina de vapor, es aplicable a cualquier cambio si se expresa en términos abstractos. Visto de otra manera, una máquina de vapor encierra la esencia del cambio por más concreta (el hierro fundido es muy concreto) que sea como representación del mismo. Todas nuestras acciones, empezando por la digestión y terminando por la creación artística, quedan plasmadas por la esencia del funcionamiento de una máquina de vapor.

* * *

Una máquina de vapor, en su forma real y no abstracta, es un artefacto de hierro, con caldera, válvulas, tuberías y émbolos. Pero la esencia de una máquina de vapor es algo más simple: consiste en una fuente de energía caliente (es decir, a temperatura alta), un mecanismo —émbolo o turbina— que transforma calor en trabajo, y un sumidero frío: un lugar donde deshacerse de la energía no utilizada, en forma de calor. Este último componente, el sumidero frío, no siempre se distingue fácilmente, ya que pudiera ser sin más el medio circundante y no algo específicamente diseñado.

A principios del siglo XIX los franceses observaban con inquietud, desde el otro lado del Canal, la industrialización de Inglaterra; envidiaban su eficiencia creciente en el uso de las abundantes reservas de carbón para el bombeo de agua desde sus minas y para el funcionamiento de sus fábricas emergentes. Un joven ingeniero francés, Sadi Carnot (1796-1832), buscaba contribuir al poder económico y militar de su país a través del análisis de las restricciones sobre el rendimiento de una máquina de vapor. La sabiduría popular de la época buscaba un mayor rendimiento mediante la elección de una sustancia de trabajo diferente —quizá aire, en vez de vapor— o esforzándose por trabajar a presiones peligrosamente elevadas. Carnot partió de la concepción, aceptada en aquellos tiempos, del calor como una especie de fluido imponderable; porque fluía de lo caliente a lo frío y era capaz de realizar trabajo, exactamente igual que el agua que fluía gradiente abajo podía mover un molino de agua. Aunque el modelo era incorrecto, Carnot fue capaz de establecer un resultado correcto y sorprendente: el rendimiento de una máquina de vapor ideal no depende de la sustancia de trabajo, tan solo depende de las temperaturas a las que el calor se suministra desde la fuente de calor y se desecha en el sumidero frío.

El «rendimiento» de una máquina de vapor —en general, de una máquina térmica— se define como el cociente entre el trabajo que produce y el calor que absorbe. Así, si todo el calor se transformara en trabajo, sin que parte de él fuera desechado, el rendimiento sería 1. Si solo se transforma en trabajo la mitad

de la energía suministrada, mientras que la otra mitad se cede al medio, el rendimiento será 0,5 (lo que normalmente se expresa como porcentaje, 50%). Carnot fue capaz de deducir la siguiente expresión para el rendimiento máximo de una máquina que trabaje entre las temperaturas absolutas T_{fuente} y T_{sumidero}:

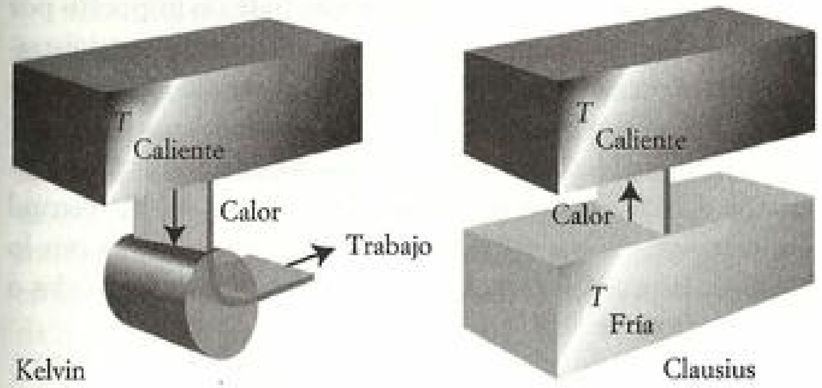
$$\text{Eficiencia} = 1 - \frac{T_{\text{sumidero}}}{T_{\text{fuente}}}$$

Esta fórmula extraordinariamente sencilla se aplica a cualquier máquina térmica termodinámicamente ideal, independientemente de su diseño concreto. Proporciona el rendimiento teórico máximo, y por más esfuerzo que se ponga en un diseño sofisticado no es posible incrementar el rendimiento de una máquina térmica más allá de este límite.

Por ejemplo, si se suministra vapor sobrecalentado a 300 °C (573 K) a las turbinas de una central eléctrica y se permite que el calor desechado sea cedido al medio a 20 °C (293 K), el rendimiento máximo es 0,46, así que tan solo el 46% del calor suministrado por el quemado de combustible puede ser transformado en electricidad; y ningún sofisticado diseño de ingeniería puede mejorar esa cifra para dichas temperaturas. La única manera de mejorar el rendimiento de conversión sería o bien disminuir la temperatura del medio, lo que en la práctica no es posible para una instalación comercial, o bien suministrar vapor a mayor temperatura. Para alcanzar un rendimiento del 100% el medio tendría que estar en el cero absoluto ($T_{\text{sumidero}} = 0$) o el vapor tendría que estar infinitamente caliente ($T_{\text{fuente}} = \infty$); ninguna de las dos cosas es posible.

El análisis de Carnot estableció una propiedad esencial de las máquinas térmicas, pero una conclusión así resultaba tan ajena a los prejuicios de la ingeniería de la época que tuvo poco impacto. Tal es a menudo el sino del pensamiento racional en la

sociedad, ser enviado al purgatorio por una temporada. Algo más avanzado el siglo, y desde la ignorancia casi completa sobre los trabajos de Carnot, se reavivó el interés por el calor; dos gigantes intelectuales irrumpieron en escena y estudiaron la cuestión del cambio, y en particular la conversión de calor en trabajo, desde una perspectiva diferente.



9. Las observaciones de Kelvin (a la izquierda) y Clausius (a la derecha) son, respectivamente, que es esencial la existencia de un sumidero frío para el funcionamiento de una máquina térmica y que el calor no fluye espontáneamente desde un cuerpo frío a uno más caliente.

El primero de los gigantes, William Thomson, más tarde conocido como Lord Kelvin (1824-1907), reflexionó sobre la estructura esencial de las máquinas térmicas. Mientras que mentes menos lúcidas habrían considerado como componente crucial la fuente de calor, o quizá la maquinaria del émbolo, Kelvin —como lo llamaremos, de una manera algo anacrónica— lo vio de otra manera: identificó como indispensable lo invisible, descubriendo que el sumidero frío —a menudo consistente en el medio, sin diseño alguno— era esencial. Kelvin se dio cuenta de que sin el medio la máquina no funcionaría. Para ser más pre-

cisos, el *enunciado de Kelvin* de la segunda ley de la termodinámica es (figura 9):

> es imposible la existencia de un proceso cíclico en el cual el calor absorbido de una fuente de calor se convierta íntegramente en trabajo.

Dicho de otra manera, la naturaleza pide un impuesto por la conversión de calor en trabajo: parte de la energía suministrada por la fuente de calor debe pagarse al medio en forma de calor. Tiene que existir un sumidero frío, incluso aunque pudiera ser difícil de identificar, ya que no siempre es una parte proyectada del diseño. Las torres de enfriamiento de una central eléctrica son, en este sentido, mucho más importantes por lo que respecta a su funcionamiento que las turbinas complejas o el caro reactor nuclear.

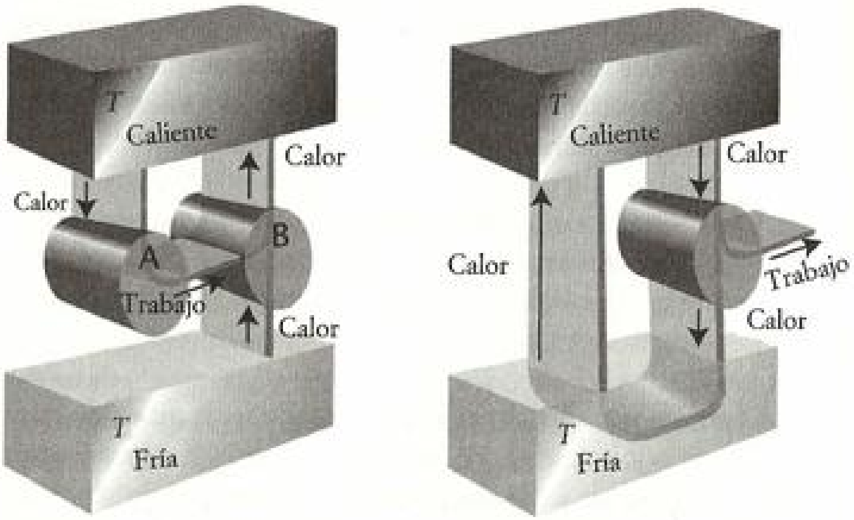
El segundo de los gigantes fue Rudolph Clausius (1822-1888), que trabajaba en Berlín. Reflexionó sobre un proceso más simple: el flujo de calor entre cuerpos a diferente temperatura. Identificó el fenómeno cotidiano de la energía que fluye espontáneamente en forma de calor desde un cuerpo a temperatura alta hasta otro a temperatura más baja. La palabra «espontáneo» es otra de esas palabras habituales que ha sido capturada por la ciencia y revestida de un significado más preciso. En termodinámica, *espontáneo* significa que no precisa de la realización de trabajo de ningún tipo para ocurrir. Hablando en términos generales, «espontáneo» es sinónimo de «natural». Al contrario que en el lenguaje cotidiano, en termodinámica espontáneo no tiene connotación alguna de velocidad: no significa rápido. En termodinámica espontáneo se refiere a la *tendencia* a ocurrir que posee un cambio. Aunque algunos procesos espontáneos son rápidos (la expansión libre de un gas por ejemplo), otros pueden ser inmensamente lentos (la conversión del diamante en grafito, por ejemplo). La espontaneidad es un término que en termodinámica se refiere a una tendencia, que no tiene por qué ocurrir necesariamente. La termodinámica hace caso omiso de las velocidades. Para Clausius, la energía tiene tendencia a fluir en forma de calor desde las temperaturas altas a las bajas, pero la espontaneidad de dicho proceso podría frustrarse si se interpusiera un aislante en el camino.

Clausius se dio cuenta además de que el proceso inverso, la transferencia de calor desde un sistema frío a uno más caliente —esto es, desde un sistema a baja temperatura hasta otro a temperatura más alta—, no es espontáneo. Identificó así una asimetría de la naturaleza: la energía tiende a migrar en forma de calor de los cuerpos calientes a los fríos; pero la migración contraria no es espontánea. Reformuló esta afirmación algo obvia en lo que se conoce como el *enunciado de Clausius* de la segunda ley de la termodinámica (figura 9):

> el calor no se transfiere desde un cuerpo a temperatura baja hasta uno a temperatura alta a menos que este proceso vaya acompañado por un cambio que ocurra en algún otro sitio.

Dicho en otras palabras, el calor puede ser transferido en la dirección «equivocada» (no espontánea), pero para conseguir dicha transferencia debe realizarse trabajo. Esto puede observarse en la vida ordinaria: podemos enfriar objetos en un frigorífico, lo que conlleva absorber calor de ellos y depositarlo en el medio, más cálido, pero para conseguirlo tenemos que realizar trabajo —para que el frigorífico funcione debe estar conectado a una fuente de alimentación; el quemado de combustible en una central eléctrica que puede estar muy lejos es el cambio último que debe ocurrir en alguna parte del medio para que la refrigeración tenga lugar.

Los dos enunciados, el de Kelvin y el de Clausius, son el resultado de observaciones. Nadie ha construido jamás una máquina térmica que funcione sin sumidero frío, aunque bien pudiera no haberse notado la presencia del mismo. Tampoco se ha observado nunca que un objeto adquiera mayor temperatura que el medio que lo rodea de manera espontánea. Como tales, estos enunciados son leyes de la naturaleza en el sentido de que estoy utilizando dicho término como resultado de observaciones exhaustivas. ¿Pero son segundas leyes? ¿Por qué no se llama segunda ley, por ejemplo, al enunciado de Kelvin, y al de Clausius tercera?



10. Equivalencia de los enunciados de Kelvin y Clausius. El diagrama de la izquierda ilustra el hecho de que la violación del enunciado de Kelvin implica la violación del enunciado de Clausius. El diagrama de la derecha ilustra el hecho de que la violación del enunciado de Clausius implica la violación del enunciado de Kelvin.

La respuesta es que ambos enunciados son equivalentes desde el punto de vista de la lógica. Esto es, el enunciado de Kelvin implica el de Clausius y el enunciado de Clausius implica el de Kelvin. Demostraré a continuación los dos sentidos de esta equivalencia.

Imaginemos en primer lugar dos máquinas juntas (figura 10). Ambas máquinas comparten la fuente de calor. La máquina A no tiene sumidero frío, pero la máquina B sí. Utilizamos la máquina A para hacer funcionar la máquina B. Pongamos en marcha la máquina A y, por un momento, supongamos, en contra de lo que afirma el enunciado de Kelvin, que todo el calor que A extrae de la fuente de calor se convierte en trabajo. Ese trabajo se usa para hacer funcionar la transferencia de calor desde el sumidero frío de la máquina B hasta la fuente compartida de calor. El efecto neto es la devolución de la energía a la fuente de calor, junto con aquella que la máquina B extrajera de su sumidero frío. Esto es, el calor se ha transferido de un cuerpo frío a otro caliente sin que haya ocurrido ningún cambio en otro lugar, lo que viola el enunciado de Clausius. De manera que, si alguna vez se descubriera que el enunciado de Kelvin es falso, es seguro que el enunciado de Clausius lo sería también.

Consideremos ahora las consecuencias de la violación del enunciado de Clausius. Construyamos una máquina con fuente de calor y sumidero frío y pongámosla en marcha para producir trabajo. En el proceso desechamos parte de la energía hacia el sumidero frío. Pero supongamos que astutamente conseguimos que exactamente esa misma cantidad de calor que desechamos en el sumidero frío vuelva a transferirse de manera espontánea a la fuente de calor, al contrario de lo que permite el enunciado de Clausius. En tal caso, el efecto neto sería la conversión de calor en trabajo sin cambio en algún otro sitio, ya que no existe cambio neto en el sumidero frío, lo que viola el enunciado de Kelvin. De manera que, si alguna vez se descubriera que el enunciado de Clausius es falso, es seguro que el enunciado de Kelvin lo sería también.

Hemos visto que la violación de cada uno de los dos enunciados implica la violación del otro, así que, desde el punto de vista de la lógica, ambos enunciados son equivalentes y podemos considerar a cualquiera de ellos como el enunciado fenomenológico (basado en la observación) equivalente de la segunda ley de la termodinámica.

* * *

Una cuestión secundaria interesante es que la discusión ha alcanzado un punto que nos permite establecer una escala de temperaturas basada únicamente en observaciones mecánicas, con una noción de termómetro construida solo a partir de pesos, cuerdas y poleas. Recordarán que la ley cero implicaba la existencia de una propiedad que denominamos temperatura pero que, aparte de mencionar las arbitrarias escalas de Celsius y Fahrenheit y la existencia de una escala termodinámica más fundamental, quedaba pendiente la definición de la misma. Kelvin se dio cuenta de que podía definir una escala de temperatura en términos de trabajo mediante la utilización de la expresión de Carnot para el rendimiento de una máquina térmica.

Denotaremos al rendimiento, el trabajo realizado dividido por el calor absorbido, de una máquina térmica ideal ε (la letra griega epsilon). El trabajo realizado por la máquina puede medirse mediante la observación de la altura hasta la que se levanta un peso dado, como ya hemos visto en la discusión de la primera ley. El calor absorbido por la máquina también puede medirse, al menos en principio, a través de la caída de un peso. Como vimos en el capítulo 2, la transferencia de energía en forma de calor puede conocerse si medimos el trabajo que debe realizarse para conseguir un cambio de estado determinado en un recipiente adiabático, después medimos el trabajo que debe realizarse para conseguir el mismo cambio en un recipiente diatérmico

e identificamos la diferencia entre ambas cantidades de trabajo como el calor transferido en el segundo proceso. Así que, en principio, el rendimiento de una máquina térmica puede medirse sin más que observar la elevación o la caída de un peso en una serie de experimentos.

Sigamos; de acuerdo con la expresión de Carnot, que en términos de ε es $\varepsilon = 1 - T_{\text{sumidero}}/T_{\text{fuente}}$, podemos escribir $T_{\text{sumidero}}/T_{\text{fuente}} = 1 - \varepsilon$, o $T_{\text{sumidero}} = (1 - \varepsilon)T_{\text{fuente}}$. Así, para medir la temperatura del sumidero frío solo tenemos que usar nuestros pesos para medir el rendimiento de una máquina que haga uso de él. Si encontramos $\varepsilon = 0{,}240$, la temperatura del sumidero frío debe ser $0{,}760\ T_{\text{fuente}}$.

Esto aún deja indeterminada T_{fuente}. Podemos escoger un sistema altamente reproducible, más confiable que la axila de Fahrenheit, e identificar su temperatura con un valor dado; y utilizar este sistema estándar como la fuente de calor de la máquina. En los trabajos modernos, se define que un sistema en el que el agua líquida está simultáneamente en equilibrio tanto con su vapor como con hielo, el denominado *punto triple* del agua, está a una temperatura de exactamente 273,16 K. El punto triple es una propiedad fija del agua: no se ve afectada por cambio alguno en las condiciones externas, como la presión, así que es altamente reproducible. De esta manera, en nuestro ejemplo, si midiéramos mediante una serie de caídas de pesos el rendimiento de una máquina térmica que tuviera una fuente de calor a la temperatura del punto triple del agua, y encontráramos $\varepsilon = 0{,}240$, seríamos capaces de inferir que la temperatura del sumidero frío es $0{,}760 \times 273{,}16$ K = 208 K (o –65 °C). La elección del punto triple del agua para definir la escala de Kelvin es completamente arbitraria, pero tiene la ventaja de que en cualquier punto de la galaxia puede hacerse una réplica de la escala sin ambigüedad alguna, porque el agua tiene las mismas propiedades en cualquier sitio sin que tengamos que ajustar ningún parámetro.

La escala cotidiana de Celsius se define hoy en día, en términos de la escala termodinámica más fundamental, sin más que restar exactamente 273,15 K a la temperatura de Kelvin. A presión atmosférica el agua se congela a 273 K (para ser precisos, a unos 0,01 K por debajo del punto triple, casi a 273,15 K), lo que corresponde a 0 °C. El agua hierve a 373 K, lo que corresponde a 1000 °C. Sin embargo, estas dos temperaturas no son ya definiciones, como cuando Anders Celsius propuso su escala en 1742, y deben ser determinadas experimentalmente. Sus valores concretos están aún sujetos a discusión, pero pueden darse como valores fiables 273,152518 K (+0,002518 °C) para el punto normal de congelación del agua y 373,124 K (99,974 °C) para el punto normal de ebullición.

Una consideración final es que la temperatura termodinámica se denomina también a veces «temperatura de gas ideal». Este último nombre proviene de la expresión de la temperatura en términos de las propiedades de un gas ideal, un gas hipotético en el que no existen interacciones entre moléculas. La definición resulta ser idéntica a la temperatura termodinámica.

No es elegante, pero sí útil en la práctica, tener enunciados alternativos para la segunda ley. El desafío es ahora encontrar un enunciado sucinto que encierre a ambos. Para conseguirlo, seguimos a Clausius e introducimos una nueva función termodinámica, la *entropía, S*. El origen etimológico del término, que procede de las palabras griegas «que retorna», no es de especial ayuda; la elección de la letra *S*, cuya forma sugiere ese «que retorna», parece sin embargo ser arbitraria: era una letra que no se había usado hasta entonces para ninguna otra propiedad termodinámica, convenientemente situada hacia el final del alfabeto y vecina disponible de *P*, *Q*, *R*, *T*, *U* y *W*, todas las cuales habían sido ya adscritas a otros menesteres.

Debido a razones convincentes desde el punto de vista matemático, en las que no necesitamos detenernos, Clausius definió

la variación de entropía del sistema como el resultado de dividir la energía transferida en forma de calor por la temperatura (absoluta, termodinámica) a la que dicha transferencia tenía lugar:

$$\text{Variación de entropía} = \frac{\text{calor suministrado de manera reversible}}{\text{temperatura}}$$

He deslizado el requisito «de manera reversible» porque es importante, como veremos, suponer que la transferencia de calor se lleva a cabo a partir de tan solo una diferencia infinitesimal de temperatura entre el sistema y el medio. Será importante, en breve, no provocar la aparición de regiones turbulentas de agitación térmica.

Mencionábamos al comienzo del capítulo que la entropía resultaría ser una medida de la «calidad» de la energía almacenada. Según avance este capítulo, veremos qué significa «calidad». En nuestro primer encuentro con este concepto, identificaremos la entropía con el desorden: si la materia y la energía están distribuidas de manera desordenada, como sucede en un gas, la entropía es alta; si la energía y la materia están almacenadas de manera ordenada, como sucede en un cristal, la entropía es baja. Exploraremos, con esta idea del desorden en mente, las implicaciones de la expresión de Clausius y comprobaremos que encierra de manera convincente la noción de entropía como medida del desorden en el sistema.

La analogía en la que me he apoyado alguna vez para hacer creíble la definición de Clausius para la variación de entropía es la del estornudo en una calle concurrida o en una biblioteca silenciosa. Una biblioteca silenciosa es una metáfora para un sistema a baja temperatura, con poca agitación térmica desordenada. El estornudo corresponde a la transferencia de energía en forma de calor. Un estornudo repentino en una biblioteca silenciosa es muy perturbador: se produce un gran incremento en el desorden, un

gran incremento de entropía. En el otro extremo, una calle concurrida es una metáfora para un sistema a alta temperatura, con mucha agitación térmica. En este caso el mismo estornudo añadirá relativamente poco desorden: solo habrá un pequeño aumento de entropía. De ambos casos parece razonable inferir que una variación de entropía debería ser inversamente proporcional a alguna potencia de la temperatura (la primera potencia, la propia T, en este caso; no T^2 ni nada más complicado), ya que la variación de entropía mayor se da a la temperatura más baja. En ambos casos el desorden añadido es proporcional a la magnitud del estornudo (a la cantidad de energía transferida en forma de calor) o a alguna potencia de dicha cantidad (la primera, en este caso). La expresión de Clausius se ajusta a esta analogía sencilla; deberíamos tener presente para lo que queda de capítulo dicha analogía, mientras vemos cómo aplicar el concepto de entropía y profundizamos en nuestra interpretación sobre él.

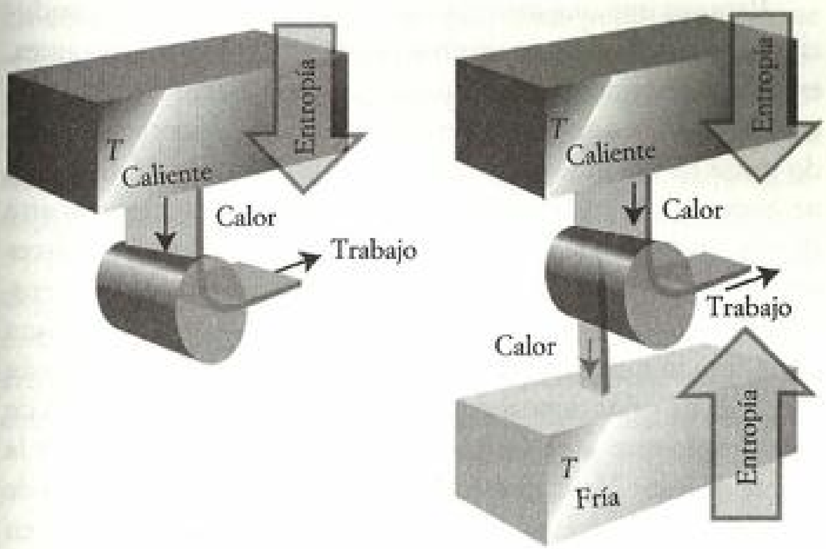
Una variación de entropía es el cociente entre la energía (en julios) transferida en forma de calor al sistema, o desde él, y la temperatura (en kelvins) a la cual se transfiere; sus unidades son, pues, julios divididos por kelvin ($J\ K^{-1}$). Supongamos, por ejemplo, que sumergimos un calentador de 1 kW[4] en un tanque de agua a 20 °C (293 K) y lo hacemos funcionar durante 10 s; incrementamos la entropía del agua en 34 $J\ K^{-1}$. Si un termo de agua a 20 °C cede una energía de 100 J, su entropía disminuye 0,34 $J\ K^{-1}$. La entropía de una taza (200 ml) de agua hirviendo —que puede calcularse mediante un procedimiento algo más complejo— es unos 200 $J\ K^{-1}$ más alta que a temperatura ambiente.

[4] La potencia es la velocidad de suministro de energía; se mide en vatios (W), donde 1 W = 1 $J\ s^{-1}$ (1 julio dividido por segundo). Y así: un calentador de 1 kW que funcione durante 1 h (3600 s) suministra una energía de 3600 kJ.

Ahora podemos expresar la segunda ley en términos de la entropía y demostrar que un enunciado único engloba tanto el enunciado de Kelvin como el de Clausius. Comencemos por proponer como enunciado de la segunda ley el siguiente:

> todo cambio espontáneo hace aumentar la entropía del universo.

La palabra clave aquí es *universo:* significa, como siempre en termodinámica, el sistema más el medio. No es imposible que el sistema o el medio sufran *por separado* una disminución de entropía, siempre que en alguna parte tenga lugar una variación que la compense.



11. *Interpretación de los enunciados de Kelvin y Clausius en términos de entropía. Una máquina que viola el enunciado de Kelvin (a la izquierda) implica una disminución de entropía. Un proceso que viola el enunciado de Clausius (a la derecha) implica una disminución neta de entropía, porque la disminución en el cuerpo frío es mayor que el aumento en el cuerpo caliente (y no existe ninguna otra variación).*

Para ver cómo el enunciado de Kelvin queda englobado por el enunciado de la entropía, consideremos las variaciones de entropía en las dos partes de una máquina térmica sin sumidero frío (figura 11). Cuando el foco caliente cede calor, tiene lugar una disminución de entropía en el sistema. Cuando dicha energía se transfiere al medio como trabajo, no existe variación de entropía, ya que los cambios de entropía se definen en términos de calor transferido y no de trabajo realizado. Más tarde, cuando consideremos la naturaleza molecular de la entropía, comprenderemos mejor este detalle. No hay ninguna otra variación. Así que la variación global es una disminución de la entropía del universo, lo que viola la segunda ley. Se deduce así que una máquina sin sumidero frío no puede realizar trabajo.

Para ver que una máquina con sumidero frío puede producir trabajo, pensemos en una máquina térmica real. Como antes, existe una disminución de entropía cuando la fuente de calor cede energía en forma de calor y no existe variación de entropía cuando parte de ese calor se convierte en trabajo. Sin embargo, si no convertimos toda la energía en trabajo, desecharemos parte de ella, en forma de calor, en el sumidero frío. Habrá entonces un incremento de la entropía del sumidero frío y, si la temperatura del mismo es lo suficientemente baja —esto es, si es una biblioteca lo suficientemente silenciosa—, incluso una pequeña cantidad de calor depositada en él supondrá un incremento de su entropía que cancelará la disminución de la entropía de la fuente de calor. Y así, globalmente, puede existir un aumento de entropía en el universo; pero solo si existe un sumidero frío en el que pueda generarse una contribución positiva. Esta es la razón por la que el sumidero frío es una parte esencial de toda máquina térmica: solo puede incrementarse la entropía si existe un sumidero, y la máquina puede producir trabajo a partir de calor solo si el proceso global es espontáneo. ¡Es ruinoso tener que obligar a una máquina a funcionar!

Como puede verse fácilmente, resulta que, de la energía obtenida de la fuente de calor, la parte que debe desecharse en el sumidero frío, y que por ello no estará disponible para convertirla en trabajo, depende únicamente de las temperaturas de la fuente y el sumidero. Más aún, la energía mínima que debe desecharse —y, por lo tanto, el logro del rendimiento máximo para la conversión de calor en trabajo— viene dada precisamente por la fórmula de Carnot[5].

Consideremos ahora el enunciado de Clausius en términos de entropía. Si el foco frío cede una cierta cantidad de energía en forma de calor, su entropía disminuye. Será una disminución grande, porque el cuerpo está frío —es una biblioteca silenciosa—. La misma cantidad de calor se transfiere al foco caliente. La entropía aumenta pero, dado que la temperatura es mayor —este objeto es una calle concurrida—, el incremento de entropía resultante es pequeño, y seguro que menor que la disminución de entropía del foco frío. Globalmente, por tanto, hay una disminución de entropía y el proceso no es espontáneo; exactamente eso es lo que implica el enunciado de Clausius.

Vemos entonces que el concepto de entropía encierra los dos enunciados fenomenológicos de la segunda ley, y que actúa como indicador del cambio espontáneo. La primera ley y la energía interna identificaban el cambio *factible* entre todos los cambios concebibles: un proceso es factible solo si se conserva

[5] Supongamos que se cede en forma de calor q desde la fuente de calor: la entropía disminuye en q/T_{fuente}. Supongamos que se desecha q' en el sumidero frío: la entropía aumenta $q'/T_{sumidero}$. Para que la variación global de entropía sea positiva, la cantidad mínima de calor que debe desecharse es $q'/T_{sumidero} = q/T_{fuente}$, luego $q' = q\, T_{sumidero}/T_{fuente}$. Esto significa que la máxima cantidad de trabajo que puede realizarse es $q - q'$, o $q\,(1 - T_{sumidero}/T_{fuente})$. El rendimiento será este trabajo dividido por el calor suministrado (q); esto es, *rendimiento* $= (1 - T_{sumidero}/T_{fuente})$, la fórmula de Carnot.

la energía total del universo. La segunda ley y la entropía identifican el cambio espontáneo de entre los cambios factibles: un proceso factible es espontáneo solo si la entropía total del universo aumenta.

Tiene cierto interés el hecho de que el concepto de entropía preocupó mucho a los victorianos. Podían entender la conservación de la energía, ya que podían suponer que, en la Creación, Dios había dotado al mundo exactamente de aquella cantidad que Él hubiera juzgado, de manera infalible, necesaria; una cantidad que sería apropiada para cualquier época. ¿Qué podían hacer con la entropía, sin embargo?; ¿con algo que parecía aumentar sin remedio? ¿De dónde surgía esta entropía? ¿Por qué no existía una cantidad de ella exacta, la que Dios hubiera juzgado necesaria, de manera perfecta y eterna?

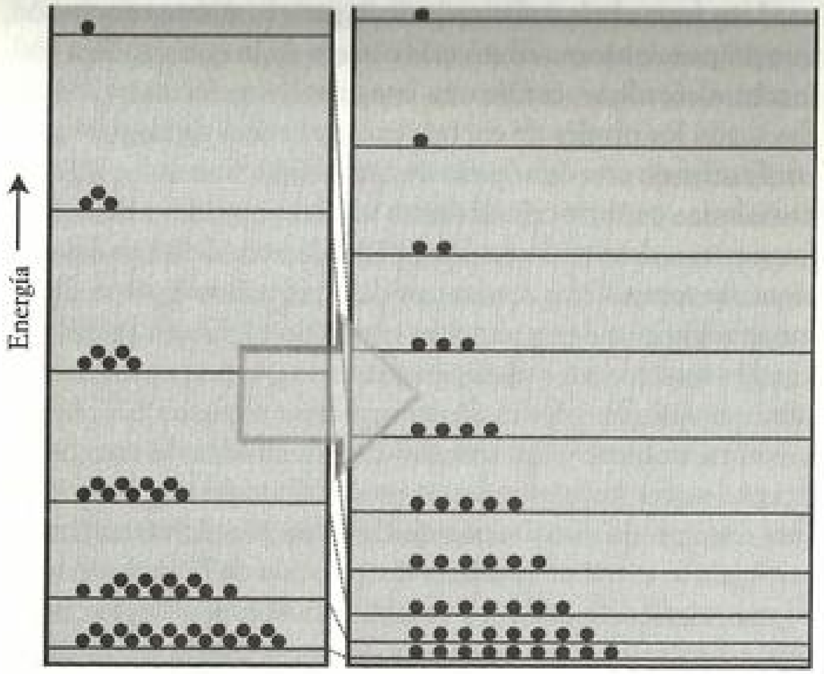
Para resolver estas cuestiones y profundizar en nuestra comprensión del concepto, necesitamos considerar la interpretación molecular de la entropía y su interpretación como medida, en cierto sentido, del desorden.

* * *

Aunque puede predecirse de manera bastante sencilla la variación de entropía que acompaña a algunos procesos, si se considera la entropía como una medida del desorden, el valor numérico real del cambio requiere más esfuerzo del que necesitamos exponer en esta introducción. Por ejemplo, la expansión isoterma (a temperatura constante) de un gas distribuye sus moléculas y su energía constante a lo largo de un volumen mayor; el sistema estará, por consiguiente, menos ordenado, en el sentido de que tenemos menos probabilidad de predecir con éxito dónde se encontrará una molécula determinada y cuál será su energía; la entropía, por lo tanto, aumenta.

Una forma más sofisticada de llegar a la misma conclusión, que proporciona un retrato más certero de lo que significa realmente «desorden», consiste en imaginar las moléculas distribuidas según los niveles de energía característicos de las partículas confinadas en una caja (pozo de potencial infinito). La mecánica cuántica permite calcular estos niveles permitidos de energía (se reduce a determinar las longitudes de onda de las ondas estacionarias compatibles con las paredes rígidas, e interpretar dichas longitudes de onda en términos energéticos). El resultado principal es que cuanto más separadas estén las paredes, más próximos estarán los niveles de energía entre sí (figura 12). A temperatura ambiente, son mil millones de niveles de energía los ocupados por las moléculas, cuya distribución de poblaciones está dada por la distribución de Boltzmann a dicha temperatura. Según se expande la caja, la distribución de Boltzmann abarca más niveles de energía y resulta menos probable que podamos especificar el nivel de energía del que proviene una molécula escogida a ciegas. A esta incertidumbre creciente acerca del nivel de energía concreto que ocupa una molécula es exactamente a lo que nos referimos al hablar de «desorden» del sistema, y se corresponde con una mayor entropía.

Algo similar puede decirse sobre la variación de entropía cuando sube la temperatura de una muestra gaseosa. Un cálculo sencillo de termodinámica clásica, basado en la definición de Clausius, nos lleva a esperar un incremento de entropía con la temperatura. En términos moleculares dicho incremento es fácil de entender, ya que, según la temperatura aumenta a volumen constante, la cola de la distribución de Boltzmann se alarga y, por consiguiente, abarca un número mayor de niveles de energía. Una vez más, disminuye la probabilidad de que podamos predecir el nivel de energía del que proviene una molécula escogida a ciegas, se incrementa el desorden y por ello aumenta la entropía.



12. El aumento de entropía en un conjunto de partículas confinadas a una caja que se expande deriva del hecho de que, cuando las paredes se separan, los niveles de energía se acercan entre sí. Supuesto que la temperatura permanece constante, la distribución de Boltzmann abarcará más niveles de energía y disminuye la probabilidad de que una molécula escogida a ciegas se encuentre en un nivel dado. Esto es, el desorden y la entropía aumentan cuando el gas ocupa un volumen mayor.

De aquí surge la pregunta sobre el valor de la entropía en la temperatura de cero absoluto ($T = 0$). De acuerdo con la distribución de Boltzmann, a $T = 0$ solo está ocupado el estado más bajo del sistema (el «estado fundamental»). Esto significa que podemos estar completamente seguros de que una molécula escogida a ciegas proviene de dicho estado fundamental: no hay incertidumbre en la distribución de energías y la entropía es cero.

Ludwig Boltzmann cuantificó estas consideraciones; propuso una fórmula muy simple para la denominada *entropía absoluta* de un sistema dado:

$$S = k \log W$$

La constante k se denomina constante de Boltzmann; es la que aparecía en el capítulo 1 en la relación $\beta = 1/kT$; y aparece aquí tan solo para asegurar que las variaciones de entropía calculadas a partir de esta ecuación tengan el mismo valor numérico que las calculadas a partir de la expresión de Clausius[6]. La cantidad W tiene un significado mucho más profundo; es la medida del número de maneras diferentes en el que pueden disponerse las moléculas de un sistema manteniendo constante su energía total (el «peso» de una disposición). Esta expresión es mucho más complicada de utilizar que la de termodinámica clásica; pertenece en realidad al ámbito de la termodinámica estadística, que no es el objeto de este libro. Baste decir que la fórmula de Boltzmann puede utilizarse para calcular tanto la entropía absoluta de sustancias, especialmente cuando su estructura es sencilla, como es el caso de los gases, como para calcular la variación de entropía asociada a diferentes cambios, tales como expansión o calentamiento. En todos los casos las expresiones para la variación de entropía corresponden exactamente a las que se deducen de la definición de Clausius; podemos estar seguros de que la entropía clásica y la termodinámica son lo mismo.

[6] Si la humanidad hubiera, proféticamente, adoptado β como medida natural de la temperatura, la expresión de Clausius se hubiera escrito *variación de entropía* $= \beta q_{rev}$ y la de Boltzmann $S = \log W$; la entropía hubiera sido adimensional (un número). No nos queda más que lamentarnos por la sencillez perdida.

Una nota a pie de página, secundaria, sobre una historia particular: en la lápida de Boltzmann figura, a modo de epitafio maravilloso, la ecuación $S = \log W$, aunque él ni siquiera la escribió de esta manera explícitamente (en esta forma se debe a Max Planck). Él es digno de su constante, aunque nosotros no lo seamos.

* * *

Debemos confesar que existen ciertos flecos en lo expuesto hasta ahora. Como la expresión de Clausius da únicamente la *variación* de entropía, nos permite medir la entropía de una sustancia a temperatura ambiente con respecto a su entropía para $T = 0$. En muchos casos, el valor calculado para temperatura ambiente corresponde, dentro del error experimental, al valor calculado a partir de la ecuación de Boltzmann utilizando datos de moléculas obtenidos mediante espectroscopia, como longitudes y ángulos de enlace. Sin embargo, en algunos casos existe discrepancia y la entropía termodinámica difiere de la estadística.

Hemos dado por hecho sin mayor comentario que solo existe un estado de mínima energía; un único estado fundamental, en cuyo caso $W = 1$ cuando $T = 0$, y la entropía es nula a esta temperatura. En el lenguaje técnico de la mecánica cuántica: hemos dado por hecho que el estado fundamental es «no degenerado»[7]. En algunas ocasiones esto no es cierto; en tales casos, pueden existir muchos estados diferentes del sistema que correspondan a la energía más baja. Podríamos decir que los estados fundamentales de tales sistemas son altamente *degenerados,* y representar mediante D al número de estados que corresponden a dicha energía. (Daré un ejemplo fácil de visualizar en un momento.) Si existen D estados como los descritos, a la temperatura de cero tenemos tan solo una probabilidad de 1 entre D de predecir de cuál de estos estados degenerados proviene una molécula escogida a ciegas. Y por consiguiente hay desorden en el sistema incluso a $T = 0$, y su entropía no es nula. Esta entropía no nula de un sistema degenerado a $T = 0$ se denomina *entropía residual* del sistema.

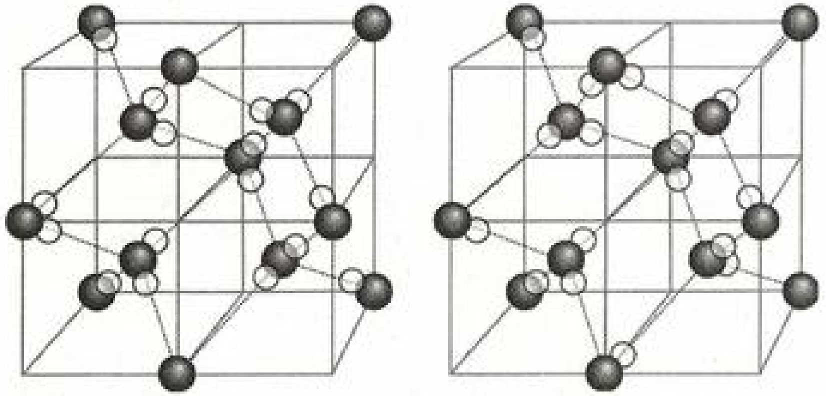
[7] En mecánica cuántica el término «degeneración», otra palabra secuestrada, se refiere a la posibilidad de que varios estados diferentes (por ejemplo planos de rotación o direcciones de movimiento) correspondan a una misma energía.

El monóxido de carbono sólido proporciona uno de los ejemplos más simples de entropía residual. Una molécula de monóxido de carbono, CO, tiene una distribución de carga eléctrica muy uniforme (técnicamente, tiene un momento dipolar muy pequeño) y existe poca diferencia de energía en el sólido si las moléculas están ordenadas ... CO CO CO ..., o ... CO OC CO ..., o de cualquier otra manera aleatoria. Dicho con otras palabras, el estado fundamental de una muestra sólida de monóxido de carbono es altamente degenerado. Si cada una de las moléculas puede aparecer en una de las dos direcciones, y hay N moléculas en la muestra, entonces $D = 2^N$. Nada más que en 1 g de monóxido de carbono sólido hay 2×10^{22} moléculas, así que esta degeneración ¡está lejos de ser despreciable! (Intenten calcular el valor de D.) El valor de la entropía residual es $k \log D$, que supone 0,21 J K^{-1} para una muestra de 1 g y que concuerda bien con el valor que se obtiene experimentalmente.

El monóxido de carbono sólido pudiera parecer un ejemplo algo enrarecido y de escaso interés aparte del que tenga como ejemplo. Sin embargo, existe una sustancia común de importancia considerable cuyo estado fundamental es también altamente degenerado: el hielo. No solemos imaginar a menudo —quizá nunca— al hielo como sólido degenerado, pero lo es; y la

degeneración proviene de la disposición de los átomos de hidrógeno alrededor de cada átomo de oxígeno.

La figura 13 ilustra el origen de la degeneración del hielo. Cada molécula de agua es H_2O, con dos enlaces O-H fuertes y cortos que forman entre ellos un ángulo de unos 104 °. De manera global es una molécula eléctricamente neutra, pero los electrones no están distribuidos uniformemente; cada átomo de oxígeno tiene parches de carga neta negativa a ambos lados, y cada átomo de hidrógeno está un poco cargado positivamente a costa del desplazamiento de los electrones hacia el átomo de oxígeno (hambriento de electrones). En el hielo cada molécula de agua está rodeada por otras en una disposición tetraédrica, pero los átomos de hidrógeno ligeramente positivos de una molécula son atraídos por los parches de carga ligeramen-



13. La entropía residual del agua, que refleja su «degeneración» para $T = 0$, proviene de la variación en la disposición de los átomos de hidrógeno (esferitas blancas) en torno a los átomos de oxígeno (esferas sombreadas). Aunque cada átomo de oxígeno está fuertemente unido a dos átomos de hidrógeno y forma un enlace más distante con uno de los átomos de hidrógeno de cada una de las moléculas de agua vecinas, existe cierta libertad a la hora de elegir qué enlaces son los fuertes y cuáles los lejanos. Se muestran aquí dos de las muchas disposiciones posibles.

te negativa del átomo de oxígeno de la molécula de agua vecina. Este enlace entre moléculas se denomina *enlace de hidrógeno* y se representa mediante O-H···O. Dicho enlace es el responsable de la entropía residual del hielo, ya que es indiferente que la disposición sea O-H···O o O···H-O. Cada molécula de agua debe tener dos enlaces cortos O-H (de manera que sea reconocible como molécula de agua H_2O) y dos enlaces H···O con sus vecinas; pero qué dos sean cortos y qué dos largos es algo casi aleatorio. Al analizar la estadística de esta variabilidad, se encuentra que la entropía residual de 1 g de hielo debería ser 0,19 J K^{-1}, que concuerda bien con la obtenida de manera experimental.

* * *

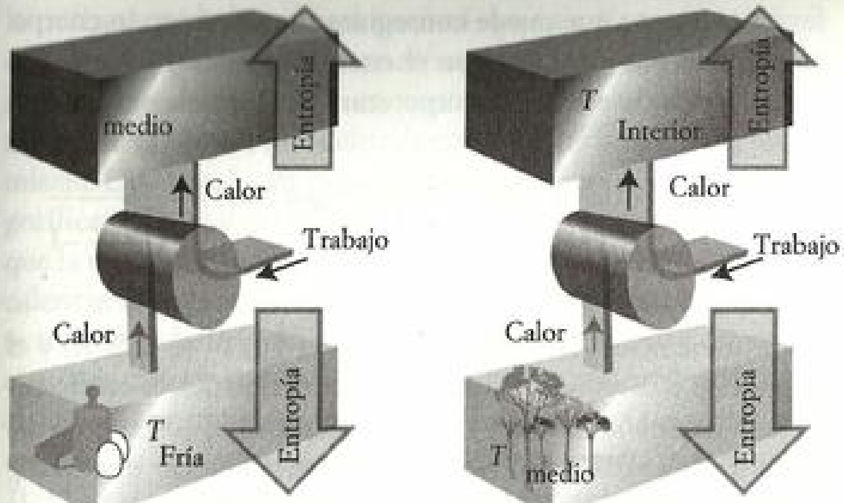
El concepto de entropía está en la base del funcionamiento de las máquinas térmicas, las bombas de calor y las máquinas frigoríficas. Hemos visto ya que una máquina térmica funciona porque se deposita calor en un sumidero frío y se genera así un desorden que compensa, y en general supera, cualquier disminución de entropía debida a la extracción de energía en forma de calor desde la fuente de calor. El rendimiento de una máquina térmica viene dado por la expresión de Carnot. De ella se deduce que el máximo rendimiento se alcanza trabajando la fuente más caliente y el sumidero más frío de entre los posibles. Así, en una máquina de vapor —término que incluye las turbinas de vapor y las máquinas clásicas basadas en émbolos— el rendimiento máximo se alcanza mediante la utilización de vapor sobrecalentado. La razón fundamental es que la alta temperatura de la fuente minimiza la disminución de entropía de la absorción de calor (para pasar desapercibido es mejor estornudar en una calle concurrida), así que se necesita generar menos entropía en el sumidero frío para compensar dicha disminución y,

por lo tanto, esa energía de más puede emplearse en realizar el trabajo para el que la máquina ha sido diseñada.

Una *máquina frigorífica* es un dispositivo para sustraer calor de un objeto y transferir dicho calor al medio. Este proceso no ocurre de manera espontánea porque corresponde a una disminución de la entropía total. Cuando se sustrae de un cuerpo frío (una biblioteca silenciosa en nuestra analogía) una cierta cantidad de calor, la disminución de entropía asociada es grande. Cuando dicho calor se cede al medio, más templado, se produce un incremento de entropía, pero menor que la disminución inicial porque la temperatura es mayor (es una calle concurrida). Así que globalmente existe una disminución de entropía. Utilizamos el mismo argumento en la discusión del enunciado de Clausius de la segunda ley, que es de aplicación directa en este caso. Se puede reformular de manera zafia el enunciado de Clausius diciendo que un frigorífico no funcionará si no lo enchufamos.

Para conseguir un aumento neto de entropía debemos ceder más energía al medio de la que se extrae del foco frío (debemos estornudar más fuerte en la calle concurrida). Así que debemos añadir energía. Podemos conseguirlo realizando trabajo sobre el sistema, ya que este trabajo se añadirá al flujo de energía (figura 14). Cuando realizamos trabajo, la energía inicial extraída del cuerpo frío pasa a ser calor + trabajo; esa energía total es la cedida al medio más templado. Si se realiza trabajo suficiente sobre el sistema, se cede una gran cantidad de energía al medio templado que llevará asociado un gran aumento de entropía; globalmente la entropía aumentará y el proceso puede ocurrir. Por supuesto, para generar el trabajo que hace funcionar la máquina frigorífica debe darse un proceso espontáneo en alguna parte, como por ejemplo en una central eléctrica lejana.

Se utiliza el término «coeficiente de funcionamiento» para el rendimiento de un proceso de refrigeración. Esta cantidad se define como el cociente entre el calor absorbido del foco frío y



14. *Procesos involucrados en una máquina frigorífica y una bomba de calor. En una máquina frigorífica (a la izquierda) la entropía del medio más templado aumenta al menos en la misma cantidad que disminuye la entropía del sistema (el interior del frigorífico), este incremento se consigue aumentando la energía que fluye mediante la realización de trabajo. En una bomba de calor (a la derecha) se consigue el mismo incremento neto de entropía, pero en este caso lo que interesa es la energía suministrada al interior de la vivienda.*

el trabajo que debe realizarse para conseguir dicha transferencia. Cuanto mayor sea el coeficiente de funcionamiento, menor será el trabajo que debemos realizar para conseguir una transferencia dada —menor será la energía que tenemos que extraer de la red de suministro, y por ello más eficiente la máquina de refrigeración—. Mediante un cálculo muy parecido al de la nota a pie de página 4[8], podemos concluir que el mejor coeficiente de

[8] Supongamos que queremos sustraer de un cuerpo frío a temperatua $T_{fría}$ una cantidad de energía en forma de calor q y cederla al medio, a temperatura T_{medio}. La entropía del cuerpo disminuye en $q/T_{fría}$. La entropía del

funcionamiento que puede conseguirse para enfriar un cuerpo (alimentos, por ejemplo) que se encuentra a temperatura $T_{\text{fría}}$ en un medio (la cocina) a temperatura T_{medio} es

$$\text{coeficiente de funcionamiento (frigorífico)} = \frac{1}{\dfrac{T_{\text{medio}}}{T_{\text{fría}}} - 1}$$

Por ejemplo, si el foco frío es agua fría a 0 °C (273 K) y el frigorífico está en una habitación a 20 °C (293 K), el coeficiente de funcionamiento es 14; para sustraer 10 kJ de energía del agua helada, cantidad suficiente para congelar unos 30 g de agua, en condiciones ideales necesitaríamos unos 0,71 kJ de trabajo. Los frigoríficos reales son mucho menos eficientes que este límite termodinámico, sobre todo porque el calor se filtra desde el exterior y no toda la energía suministrada en forma de trabajo alcanza el flujo de energía. El aire acondicionado es esencialmente refrigeración, y este cálculo muestra por qué es tan caro —y dañino desde el punto de vista medioambiental—. Requiere mucha energía luchar contra la naturaleza cuando esta se apoya en la segunda ley.

Cuando una máquina frigorífica está en marcha, la energía cedida al medio es la suma de la extraída del cuerpo enfriado y

medio aumenta en q/T_{medio}. Sin embargo, si realizamos una cantidad de trabajo sobre el sistema, la energía que fluye se verá incrementada hasta $q + w$. Como resultado de ello la entropía del medio aumenta en $(q + w)/T_{\text{medio}}$. Para que esta variación compense la disminución de entropía del cuerpo frío podemos fijar el valor de w de modo que $(q + w)/T_{\text{medio}} = q/T_{\text{fría}}$, es decir $w = (T_{\text{medio}} / T_{\text{fría}} - 1)q$. Y así, como el coeficiente de funcionamiento se define mediante $c = q/w$, llegamos al resultado señalado. Obsérvese que para calcular el trabajo necesario para conseguir la transferencia de una cierta cantidad de calor, utilizamos $w = q/c$.

la utilizada para hacer funcionar el aparato. Esta observación es la base del funcionamiento de una *bomba de calor*, un dispositivo que calienta una zona (como el interior de una casa) mediante el bombeo de calor desde el exterior al interior de la misma. Una bomba de calor es esencialmente una máquina frigorífica cuyo objeto enfriado es el mundo exterior, de manera que la transferencia de calor se realiza hacia la zona que se desea calentar. Esto es, nuestro objetivo se encuentra ahora en la parte trasera de la máquina frigorífica, no en su interior. El coeficiente de funcionamiento de una bomba de calor se define como el cociente entre la energía total cedida en forma de calor a la región que se desea calentar (que se encuentra a temperatura T_{interior}) y el trabajo empleado para conseguirlo. Un cálculo semejante al ya realizado en las notas 7 y 8 (y que en este caso corre de cuenta del lector) arroja el resultado de que el mejor coeficiente de funcionamiento teórico en el caso de que la temperatura de la región desde la que se extrae el calor sea T_{medio} es

$$\text{coeficiente de funcionamiento (bomba de calor)} = \frac{1}{1 - \dfrac{T_{\text{medio}}}{T_{\text{interior}}}}$$

Por ejemplo, si la región que se desea calentar está a 20 °C (293 K) y el medio a 0 °C (273 K), el coeficiente de funcionamiento es 15. Para ceder 1000 J al interior necesitamos realizar solo un trabajo de 67 J. Dicho de otra manera, una bomba de calor de 1 kW se comporta como un calentador de 15 kW.

* * *

Comenzábamos este capítulo afirmando que todos somos máquinas de vapor. No cabe duda de que esto es cierto para una interpretación lo suficientemente abstracta de «máquina de

vapor». Donde quiera que se desee preservar una estructura del desorden, deberá hacerse a costa de generar un desorden mayor en alguna otra parte, de manera que exista un incremento del desorden neto del universo; desorden entendido en el sentido sofisticado que hemos descrito. Esto es sin duda cierto para una máquina de vapor real, como hemos visto. Pero también cierto universalmente.

Por ejemplo, en un motor de combustión interna la combustión del hidrocarburo tiene como resultado la sustitución de un líquido compacto por una mezcla de gases que ocupan un volumen unas 2000 veces mayor (y 600 veces mayor aún si tenemos en cuenta el oxígeno consumido). Más aún, en la combustión se libera energía, que se dispersa en el medio. El diseño del motor capta esta dispersión de desorden y la utiliza para construir, por ejemplo, una estructura a partir de un montón, menos ordenado, de ladrillos; o para hacer circular una corriente eléctrica (un flujo ordenado de electrones) a través de un circuito.

El combustible puede ser comida. La dispersión que se corresponde con un aumento de entropía será el metabolismo de dichos alimentos, con la dispersión de energía y materia producto del metabolismo. La estructura que aprovecha dicha dispersión no es una cadena mecánica de émbolos y engranajes, sino las vías bioquímicas del organismo. La estructura resultante de dichas vías bioquímicas pueden ser proteínas construidas a partir de aminoácidos sueltos. Comemos, y por ello crecemos. Las estructuras pueden ser de distinta naturaleza: pudieran ser obras de arte. Una estructura que puede crearse mediante la energía liberada por la ingestión y la digestión, y que consiste en actividad eléctrica ordenada en el cerebro, construida a partir de actividad neuronal y eléctrica aleatoria. Comemos, y por ello creamos: creamos obras de arte, literarias y de conocimiento.

La máquina de vapor, en su forma abstracta de dispositivo que genera movimiento ordenado (trabajo) mediante la disipación de energía, explica todos los procesos de nuestro organismo. Más aún, la gran máquina de vapor del cielo, el sol, es una de las grandes fuentes de construcción. Todos vivimos gracias a la disipación espontánea de su energía, y según vivimos vamos introduciendo desorden en nuestro medio: no podríamos sobrevivir sin el medio. En una reflexión del siglo XVII, John Donne expresó sin saberlo una versión de la segunda ley cuando escribió, dos siglos antes de Carnot, Joule, Kelvin y Clausius, que ningún hombre es una isla.

4. ENERGÍA LIBRE

La disponibilidad del trabajo

¿Energía libre? ¡No puede ser! ¿Cómo va a ser libre la energía? La respuesta reside en un tecnicismo, claro está. Con *energía libre* no nos referimos a que sea gratis. En termodinámica, esta libertad se refiere a la energía que es capaz de realizar trabajo, en vez de terminar escapando del sistema en forma de calor.

Hemos visto que cuando tiene lugar una combustión a presión constante, la energía que puede liberarse en forma de calor viene dada por la variación de entalpía del sistema. En efecto; aunque puede haber variación de la energía interna, el sistema tiene que pagar una tasa al medio, en el sentido de que parte de esa variación de la energía interna debe emplearse en hacer retroceder a la atmósfera para hacer sitio a los productos. Y la energía que puede liberarse en forma de calor es menor que la variación de energía interna. También es posible que exista una devolución de tasas, en el sentido de que, si los productos de una reacción ocupan un volumen menor que los reactivos, el sistema puede contraerse. En tal caso, el medio realiza trabajo sobre el sistema, la energía se transfiere al sistema y este puede liberar más energía en forma de calor que la correspondiente a la variación de energía interna: el sistema recicla el trabajo realizado sobre él en forma de calor saliente. En pocas palabras, con respecto al calor la entalpía es una herramienta contable, que lleva la cuenta automáticamente de la tasa que debe pagarse o ser reembolsada en forma de trabajo, y que nos permite calcular el calor que se obtendrá sin necesidad de realizar un cálculo aparte para las contribuciones en forma de trabajo.

La pregunta que surge entonces es si un sistema debe pagar tasas al medio para producir trabajo. ¿Podemos convertir en trabajo toda la variación de energía interna, o parte de esa variación deberá cederse al medio en forma de calor, de manera que solo el resto podrá utilizarse para realizar trabajo? ¿Existe una tasa, en forma de calor, que el sistema deba pagar para realizar trabajo? ¿Podría incluso existir una devolución de tasas en el sentido de que podamos extraer más trabajo de un sistema que el esperado a partir de la variación de energía interna? En pocas palabras y por analogía con el papel que juega la entalpía, ¿existe una propiedad termodinámica que, en vez de concentrarse sobre el calor neto que pueda liberar un proceso, se concentre sobre el trabajo neto?

Encontramos la propiedad apropiada para el calor, la entalpía, a partir de la consideración de la primera ley. Encontraremos la propiedad apropiada para el calor mediante la consideración de la segunda ley y de la entropía, ya que un proceso solo puede realizar trabajo si es espontáneo: los procesos no espontáneos deben ser forzados mediante la realización de un trabajo, así que son peor que inútiles por lo que respecta a la producción de trabajo.

Para identificar los procesos espontáneos debemos fijarnos en un aspecto de importancia crucial de la segunda ley: se refiere a la entropía del *universo,* a la suma de las entropías del sistema y el medio. De acuerdo con la segunda ley, un cambio espontáneo está asociado a un incremento de la entropía del *universo.* Una característica importante de este énfasis sobre el universo es que un proceso puede ser espontáneo, y producir trabajo, incluso aunque esté asociado a una disminución de la entropía del sistema, siempre que tenga lugar un incremento mayor en la entropía del medio y la entropía *total* aumente. Siempre que observemos una disminución de entropía aparentemente espontánea, como cuando surge una estructura, se forma un cristal, crece una planta o nace un pensamiento, tendrá lugar en alguna parte un aumento de entropía mayor asociada a esta disminución de la entropía del sistema.

Para evaluar si un proceso es espontáneo y, por ello, capaz de producir trabajo, tenemos que evaluar las variaciones de entropía asociadas, tanto en el sistema como en el medio. Es incómodo tener que hacer dos cálculos por separado, uno para el sistema y otro para el medio. Pero si estamos dispuestos a restringir nuestro interés a ciertos tipos de cambios, hay una forma de combinar ambos cálculos en uno, y realizarlo centrándonos únicamente en las propiedades del sistema. Procediendo así, seremos capaces de identificar la propiedad termodinámica que podemos utilizar para evaluar el trabajo que puede extraerse de un proceso sin tener que calcular por separado la «tasa de calor».

* * *

Lo ingenioso de este enfoque consiste en darse cuenta de que, si nos limitamos a cambios que tienen lugar a volumen y temperatura constantes, la variación de entropía del medio puede expresarse en términos de la variación de energía interna del sistema. Esto es así porque a volumen constante la energía interna de un sistema cerrado solo puede variar si este intercambia con el medio energía en forma de calor; calor que puede utilizarse para calcular la variación de entropía del medio, mediante la expresión de Clausius para la entropía.

Cuando la energía interna de un sistema cerrado a volumen constante varía en ΔU, dicho cambio tiene que deberse a un intercambio de calor con el medio. Si la energía interna del sistema aumenta (si $\Delta U = +100$ J, por ejemplo), una cantidad de calor igual a ΔU (esto es, a 100 J) debe ser cedida por el medio al sistema. El medio pierde dicha cantidad de energía en forma

de calor, así que su entropía cambia en $-\Delta U/T$; disminuye. Si la energía interna del sistema disminuyera, si ΔU fuera negativo ($\Delta U = -100$ J, por ejemplo), una cantidad igual de calor (-100 J en este caso) fluye hacia el medio. Su entropía, en tal caso, aumenta en $-\Delta U/T$ (que ahora es una cantidad positiva, ya que ΔU es negativo cuando U disminuye). En ambos casos, la variación de entropía total del universo es $\Delta S(\text{total}) = \Delta S - \Delta U/T$, donde ΔS es la variación de entropía del sistema. Esta expresión depende únicamente de las propiedades del sistema. En breve la utilizaremos en la forma $-T\Delta S(\text{total}) = \Delta U - T\Delta S$, que se obtiene multiplicando ambos miembros por $-T$ y cambiando de orden los términos a la derecha.

Para facilitar los cálculos, introducimos una función de la energía interna y de la entropía denominada *energía de Helmholtz,* que denotaremos mediante A y que se define como $A = U - TS$. Recibe su nombre de Hermann von Helmholtz (1821-1894), fisiólogo y físico alemán responsable de la formulación de la ley de la conservación de la energía así como de otras importantes contribuciones a la ciencia de las sensaciones, el daltonismo, la propagación nerviosa, el oído, y a la termodinámica en general.

Una variación a temperatura constante de la energía de Helmholtz proviene de variaciones en U y S, de modo que $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$, la misma que hemos encontrado para $-T\Delta S(\text{total})$. Así que una variación en A no es más que una forma encubierta de variación de la entropía total del universo cuando la temperatura y el volumen del sistema permanecen constantes. La importancia de esta conclusión radica en que, puesto que los cambios espontáneos corresponden a variaciones positivas (incrementos) de la entropía total del universo, siempre que nos restrinjamos a procesos a temperatura y volumen constantes, dichos cambios espontáneos corresponden a una disminución en la energía de Helmholtz *del sistema*. Restringirnos a condiciones

de temperatura y volumen constantes nos ha permitido expresar la espontaneidad únicamente en términos de propiedades del sistema: su energía interna, temperatura y entropía.

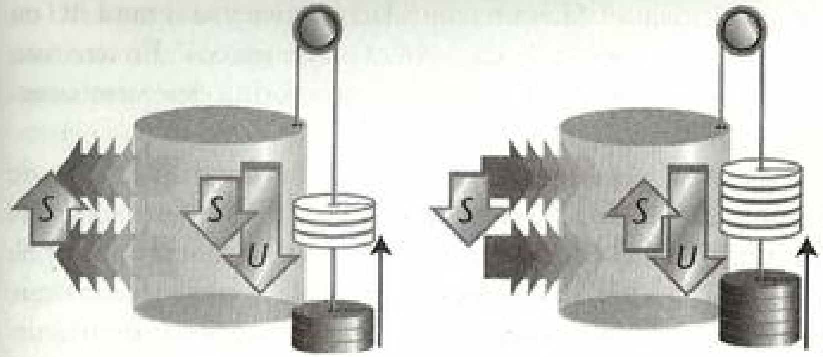
Es probable que parezca más natural que un cambio espontáneo corresponda a la disminución de una cantidad: lo habitual es que las cosas caigan, no que se eleven. No conviene, sin embargo, dejarse engañar por la seducción de la familiaridad: el hecho de que la tendencia natural de A sea a disminuir no es más que una consecuencia de su definición. Ya que la energía de Helmholtz es una versión encubierta de la entropía total del universo, el cambio de sentido entre «entropía total hacia arriba» y «energía de Helmholtz hacia abajo» es un mero reflejo de la manera en la que se define A. Si examinan la expresión para ΔA sin tener en cuenta de dónde viene, verán que se obtiene un valor negativo si ΔU es negativa (si disminuye la energía interna del sistema) y ΔS es positiva. Podrían entonces sacar la conclusión de que los sistemas tienden a disminuir su energía interna y aumentar su entropía. Esa sería una interpretación errónea. El hecho de que ΔU negativa favorezca la espontaneidad proviene del hecho de que representa la contribución (a través de $-\Delta U/T$) a la entropía del medio. En termodinámica el *único* criterio para el cambio espontáneo es el aumento de la entropía total del universo.

Aparte de ser indicador de cambio espontáneo, la energía de Helmholtz juega otro papel importante: nos informa sobre el trabajo máximo que puede obtenerse cuando tiene lugar un proceso a temperatura constante. Esto debería ser fácil de ver: de la expresión de Clausius para la entropía se deduce ($\Delta S = q_{rev}/T$ expresado como $q_{rev} = T\Delta S$) que $T\Delta S$ es el calor transferido al medio en un proceso reversible; pero ΔU es igual a la suma de los intercambios de calor y trabajo con el medio, y lo que queda tras considerar su diferencia con el calor transferido, el valor de $\Delta U - T\Delta S$, es la variación de energía debida única-

mente a la realización de trabajo. Por este motivo A también es conocida como «función de trabajo», y de ahí el símbolo A (ya que *Arbeit* es trabajo en alemán). Es más habitual sin embargo llamar a A *energía libre,* para indicar que proporciona la energía del sistema que es capaz de realizar trabajo.

Este último aspecto queda más claro si pensamos en la naturaleza molecular de la energía de Helmholtz. Como vimos en el capítulo 2, el trabajo es movimiento uniforme en el medio, como cuando se mueven en la misma dirección todos los átomos de un peso. El término TS que aparece en la definición $A = U - TS$ tiene dimensiones de energía y puede verse como una medida de la energía almacenada de forma desordenada en un sistema cuya energía total es U. La diferencia $U - TS$ es entonces la energía almacenada de forma ordenada. Podemos así pensar que solo la energía almacenada de forma ordenada es capaz de originar movimiento ordenado en el medio; esto es, trabajo. Tan solo la diferencia $U - TS$ entre la energía total y la energía «desordenada» es capaz de realizar trabajo.

Para entender la energía de Helmholtz de manera más exacta, podemos pensar en el significado de las variaciones de su valor. Supongamos que en un sistema tiene lugar un proceso dado, que provoca una variación de energía interna ΔU y corresponde a una disminución de entropía, de manera que ΔS es negativa. El proceso será espontáneo y capaz de realizar trabajo solo si la entropía del medio aumenta en una cantidad que la compense, esto es, ΔS (figura 15). Para que se dé dicho aumento, parte de la variación de energía interna debe liberarse en forma de calor, ya que solo los intercambios de calor dan lugar a variaciones de entropía. Para alcanzar un aumento de entropía ΔS, de acuerdo con la expresión de Clausius, el sistema debe ceder una cantidad de calor $T\Delta S$. Esto significa que únicamente $\Delta U - T\Delta S$ puede emplearse en realizar trabajo.



15. A la izquierda tiene lugar un proceso en un sistema que origina una variación de energía interna ΔU y una disminución de entropía. Debe cederse al medio energía en forma de calor para generar un aumento en la entropía del medio que lo compense, así que la energía que puede emplearse en realizar trabajo es menor que ΔU. A la derecha tiene lugar un proceso donde la entropía aumenta y el calor puede fluir hacia el sistema manteniéndose un incremento de entropía total; de esta manera, la energía que puede emplearse en realizar trabajo es mayor que ΔU.

De acuerdo con esta discusión, $T\Delta S$ es una tasa que el medio pide al sistema para compensar la disminución de entropía del sistema, cuyo pago en forma de trabajo únicamente puede ser $\Delta U - T\Delta S$. Supongamos sin embargo que la entropía del sistema aumenta durante un proceso. En tal caso el proceso es espontáneo seguro y no es necesario pagar ninguna tasa al medio. De hecho, es aún mejor que todo eso, ya que es posible que el medio suministre energía al sistema en forma de calor, porque pueden tolerar una disminución de entropía sin que la entropía total del universo deje de aumentar. Dicho de otra manera, el sistema puede recibir una devolución de tasas. Dicho flujo de energía en forma de calor aumenta la energía interna del sistema, y este incremento puede utilizarse para realizar más trabajo del que se realizaría sin el mismo. La definición de la energía de Helmholtz también permite llegar a esta conclusión, ya que cuando

ΔS es negativa, $-T\Delta S$ es una cantidad positiva y se suma a ΔU en vez de restarse, de manera que ΔA es mayor que ΔU. En este caso puede realizarse más trabajo que el que podría esperarse a partir tan solo de ΔU.

Quizá algunos números doten a estas consideraciones de un sentido de realidad. Cuando se quema 1 L de gasolina, esta produce dióxido de carbono y agua. La variación de energía interna es 33 MJ, lo que nos dice que si la combustión tiene lugar a volumen constante (en un recipiente hermético robusto) se liberarán 33 MJ de energía en forma de calor. La variación de entalpía es 0,13 MJ menor que la variación de energía interna. Este número nos dice que si la combustión tiene lugar en una vasija abierta a la atmósfera se libera algo menos de calor (0,13 MJ menos, de hecho). Debe prestarse atención al hecho de que en el segundo caso se libera menos calor por que 0,13 MJ se han utilizado para hacer retroceder a la atmósfera y abrir espacio para los productos gaseosos, así que ha quedado menos energía disponible en forma de calor. La combustión lleva aparejado un aumento de entropía, ya que se produce más gas del que se consume (se producen dieciséis moléculas de CO_2 y dieciocho moléculas de H_2O por cada veinticinco moléculas de O_2 consumidas; el incremento neto es de nueve moléculas de gas) y puede calcularse que $\Delta S = +8$ kJ K^{-1}. Entonces la variación de la energía de Helmholtz del sistema es –35 MJ. Si la combustión tuviera lugar en un motor, la cantidad máxima de trabajo que podría obtenerse sería 35 MJ. Obsérvese que este valor es mayor que ΔU porque el aumento de entropía de sistema ha abierto la posibilidad de que el calor fluya hacia él como devolución de tasas, de manera que la correspondiente disminución de la entropía del medio aún permite una variación positiva de la entropía total. Quizá sea estimulante observar que uno obtiene una devolución de tasas por cada kilómetro que conduce; pero es una devolución de la naturaleza, y no del ministro.

Hasta ahora la discusión se ha referido a cualquier tipo de trabajo. En muchos casos no estamos interesados en un trabajo de expansión, sino por ejemplo en el trabajo que puede obtenerse eléctricamente de una pila electroquímica, o en el trabajo que realizan nuestros músculos cuando nos movemos. Al igual que la entalpía ($H = U + pV$) se utiliza para tener en cuenta el trabajo de expansión de manera automática cuando este no nos interesa en sí mismo, es posible definir otro tipo de energía libre que tiene en cuenta de manera automática el trabajo de expansión y centra nuestra atención en el trabajo de no expansión. La *energía de Gibbs,* que se representa mediante G, se define como $G = A + pV$. Se considera con razón a Josiah Williard Gibbs (1839-1903), de quien esta propiedad toma el nombre, uno de los padres fundadores de la termodinámica química. Trabajó toda su vida en la Universidad de Yale y destacó por su reticencia social. Su trabajo, extenso y perspicaz, fue publicado en lo que hoy consideramos una revista poco conocida *(The Transactions of the Connecticut Academy of Science);* y no recibió el crédito debido hasta que sus sucesores lo interpretaron.

De la misma manera que ΔA nos informa del trabajo total que puede realizarse en un proceso a temperatura constante, la variación de la energía de Gibbs, ΔG, proporciona el trabajo de no expansión que puede realizarse en un proceso, siempre que este tenga lugar a presión y temperatura constantes. E igual que ciertamente no es posible dar una interpretación molecular de la entalpía, que no es más que un astuto mecanismo de recuento, tampoco es posible dar una explicación sencilla de la naturaleza molecular de la energía de Gibbs. Para nuestros propósitos, basta con pensar en ella como energía de Helmholtz, como medida de la energía almacenada de manera ordenada y por ello capaz de realizar trabajo útil.

Existe otra analogía a la que debemos prestar atención. Al igual que una variación de la energía de Helmholtz en un pro-

ceso a volumen constante es una expresión enmascarada de la variación de la entropía total del universo —recuérdese que $\Delta A = -T\Delta S(\text{total})$—, con lo que los procesos espontáneos quedan caracterizados por una disminución de A, puede identificarse la variación de la energía de Gibbs con la variación de la entropía total para procesos que tienen lugar a presión constante: $\Delta G = -T\Delta S(\text{total})$. De modo que el criterio de espontaneidad para un proceso a presión constante es que ΔG es negativa:

> Un proceso a volumen constante es espontáneo si lleva aparejada una disminución de la energía de Helmholtz.

> Un proceso a presión constante es espontáneo si lleva aparejada una disminución de la energía de Gibbs.

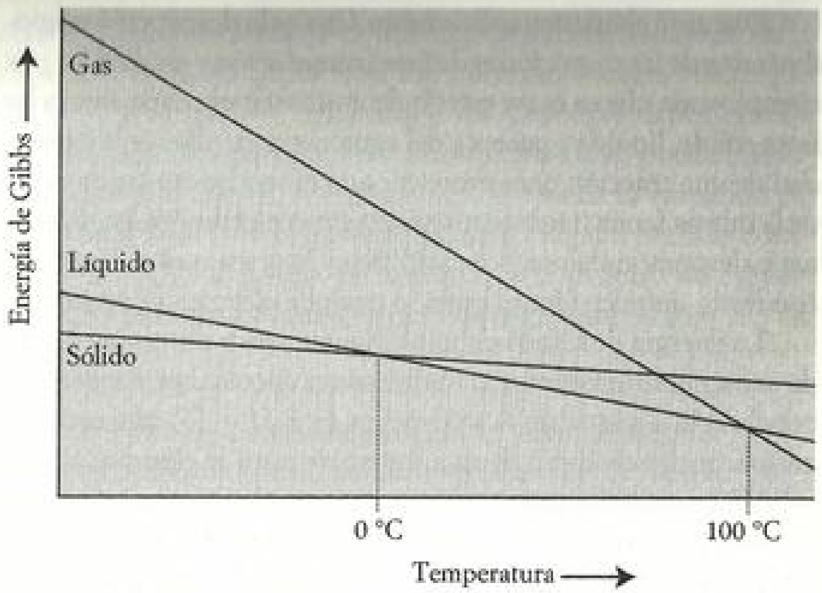
En ambos casos subyace como origen de la espontaneidad el aumento de entropía del universo, pero en cada caso podemos expresar dicho incremento únicamente en términos de las propiedades del sistema y no tenemos que preocuparnos de realizar un cálculo aparte para el medio.

La energía de Gibbs tiene gran relevancia en química y en el campo de la *bioenergética*, que estudia la utilización de la energía en biología. En química y biología la mayor parte de los procesos tienen lugar a presión y temperatura constantes, así que para decidir si son espontáneos y capaces de producir trabajo de no expansión tenemos que considerar la energía de Gibbs. De hecho, cuando los químicos y los biólogos utilizan el término «energía libre» casi siempre se refieren a la energía de Gibbs.

* * *

Discutiré ahora tres aplicaciones. Una es la descripción termodinámica de las transiciones de fase (congelación y ebullición, por ejemplo; una «fase» es un estado de una sustancia dada, como las fases sólida, líquida y gaseosa del agua); otra de ellas es la capacidad de una reacción para provocar otra el sentido no espontáneo de la misma (como cuando nuestro cuerpo metaboliza los alimentos y después andamos o pensamos); y la tercera es el logro del equilibrio químico (como cuando una pila eléctrica se agota).

La energía de Gibbs de una sustancia pura disminuye cuando aumenta su temperatura. Podemos ver ahora cómo llegar a esta conclusión a partir de la definición $G = H - TS$, teniendo en cuenta que la entropía de una sustancia pura es siempre positiva. Así, cuando T aumenta, TS es una cantidad mayor que restar de H, y G disminuye. La energía de Gibbs de 100 g de agua líquida, por ejemplo, se comporta como se ilustra en la figura 16 mediante la recta etiquetada con «líquido». La energía de Gibbs del hielo se comporta de manera similar. Pero sin embargo, al ser la entropía de 100 g de hielo menor que la de 100 g de agua —ya que las moléculas están más ordenadas en un sólido que en el revoltijo que constituye un líquido—, la energía de Gibbs no disminuye tan bruscamente, como se muestra en la ilustración para la recta etiquetada con «sólido». La entropía de 100 g de vapor de agua es mucho mayor que la del líquido porque las moléculas de un gas ocupan un volumen mucho mayor y se distribuyen al azar en él. Como resultado de ello, la energía de Gibbs del vapor decrece abruptamente cuando aumenta la temperatura, como se ilustra mediante la línea etiquetada como «gas». A bajas temperaturas podemos estar seguros de que la entalpía del sólido será más baja que la del líquido (porque fundir un sólido requiere energía) y de que la entalpía del líquido será más baja que la del vapor (ya que evaporar un líquido requiere energía). Por eso hemos dibujado las energías de Gibbs partiendo, desde la izquierda del dibujo, de estas posiciones relativas.



16. Disminución de la energía de Gibbs con el aumento de la temperatura para tres fases de una sustancia. La fase más estable corresponde a la de menor energía de Gibbs; a temperaturas bajas el sólido es el más estable, según suben lo es el líquido y luego el gas (vapor). Si la recta del vapor cayera más abruptamente, podría cortar a la del sólido antes de que lo hiciera la del líquido; en tal caso, el líquido nunca sería la fase estable y el sólido sublimaría directamente a vapor.

Lo importante es que aunque la energía de Gibbs del líquido sea mayor que la del sólido a temperaturas bajas, las dos rectas se cortan a una temperatura dada (0 °C, 273 K, en este caso, a presión atmosférica normal) y a temperaturas mayores que esta el líquido tiene menor energía de Gibbs que el sólido. Hemos visto que la dirección natural del cambio a presión constante es hacia valores menores de la energía de Gibbs (lo que corresponde, recordemos, a mayor entropía total), así que podemos inferir que a temperaturas bajas el estado sólido del agua es el más estable, pero que una vez que la temperatura alcanza

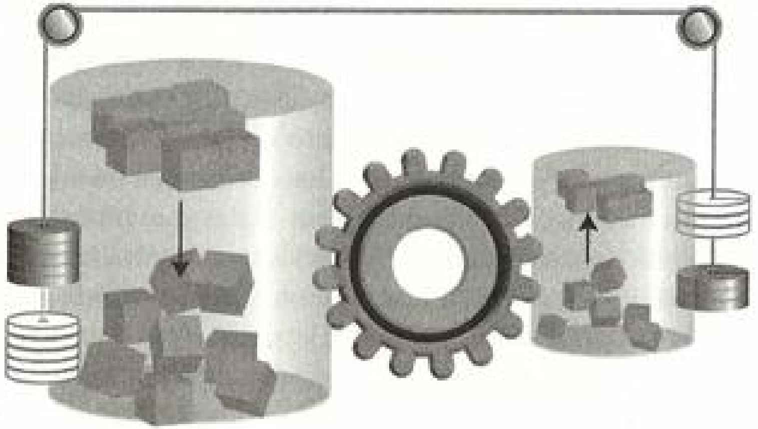
el valor de 0 °C el líquido se convierte en el estado más estable; y la sustancia, espontáneamente, se funde.

La energía de Gibbs del líquido sigue siendo la más baja de la de las tres fases hasta que la recta bruscamente descendente del vapor la intersecta. Para el agua a presión atmosférica normal esta intersección ocurre a 100 °C (373 K); por encima de dicha temperatura el vapor es el estado más estable del agua. Como el sistema cae espontáneamente hacia valores menores de la energía de Gibbs, la ebullición es espontánea por encima de 100 °C; el líquido hierve.

No hay garantía de que la recta «del líquido» corte a la «del sólido» antes de que la recta «del vapor» se desplome y corte a la recta «del sólido». En este último caso, la sustancia efectuará la transición directa de sólido a vapor sin fundirse en una fase líquida intermedia. Este proceso se denomina *sublimación*. El hielo seco (dióxido de carbono sólido) se comporta de esta manera y se convierte directamente en el gas dióxido de carbono.

Todos los cambios de fase, incluyendo fusión, congelación, condensación, ebullición y sublimación, se pueden expresar termodinámicamente de forma similar. Discusiones más elaboradas nos permiten considerar el efecto de la presión sobre las temperaturas a las que tienen lugar los cambios de fase; la presión afecta de modos diferentes a las rectas que muestran la dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura, y los puntos de intersección varían de acuerdo con ello. El efecto de la presión sobre la gráfica correspondiente al agua proporciona un ejemplo con el que estamos familiarizados: a una presión suficientemente baja la recta «del líquido» no corta a la recta «del sólido» antes de que lo haga la recta «del vapor», con gran pendiente, y por lo tanto el agua también sublima. Este comportamiento explica la desaparición de la escarcha en algunas mañanas de invierno, cuando el hielo propiamente dicho está completamente seco.

Nuestros cuerpos viven gracias a la energía de Gibbs. Muchos de los procesos que constituyen la vida son reacciones no espontáneas, lo que explica por qué nos descomponemos y pudrimos cuando morimos y estas reacciones sustentadoras de vida dejan de producirse. Un ejemplo sencillo (en principio) es la construcción de una molécula de proteína a partir de la unión en una secuencia exactamente controlada de muchas moléculas de aminoácidos aislados. La construcción de una proteína no es un proceso espontáneo, ya que debe crearse orden a partir del desorden. Sin embargo, si la reacción que origina una proteína está asociada a una reacción altamente espontánea, esta última podría ser capaz de provocar la primera, igual que la combustión de un carburante en un motor puede utilizarse para hacer funcionar un generador eléctrico y producir un flujo ordenado de electrones, una corriente eléctrica. Es una analogía útil la de un peso que puede elevarse si lo unimos a otro cuerpo más pesado, que al descender eleva el primero (figura 17).

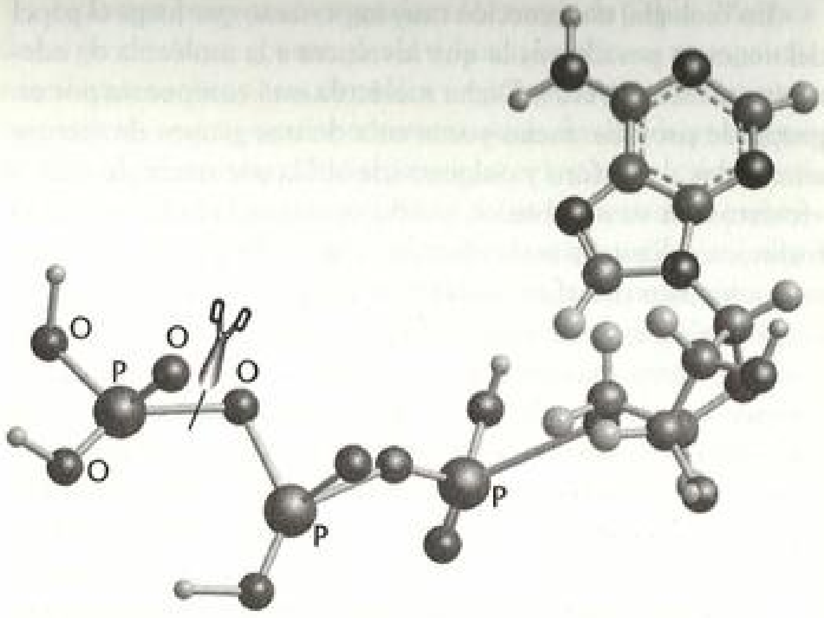


17. *Un proceso que se corresponde con un gran aumento de energía total (representado aquí a la izquierda mediante un incremento del desorden) puede provocar otro proceso en el que surja orden a partir de desorden (a la derecha). Es análogo al cuerpo pesado que al descender es capaz de elevar un peso más ligero.*

En biología, una reacción muy importante que juega el papel del «cuerpo pesado» es la que involucra a la molécula de adenosín trifosfato (ATP). Dicha molécula está compuesta por un grupo de protuberancias y una cola de tres grupos de átomos alternados de fósforo y oxígeno (de ahí la presencia de «tri» y «fosfato» en su nombre). Cuando se arranca el último grupo fosfato, mediante la reacción con el agua (figura 18), para formar adenosín difosfato (ADP), se produce una disminución considerable de la energía de Gibbs, debida en parte al incremento de entropía que supone la liberación del grupo por la cadena. Las encimas del cuerpo hacen uso de esta variación de la energía de Gibbs —de este cuerpo pesado que desciende— para provocar el encadenamiento de aminoácidos y construir de manera gradual una molécula de proteína. Es necesaria la contribución de tres moléculas de ATP para unir dos aminoácidos, por lo que la construcción de una proteína típica de unos 150 grupos de aminoácido precisa de la energía liberada por unas 450 moléculas de ATP.

Las moléculas de ADP, las cáscaras de moléculas muertas de ATP, son demasiado valiosas como para desecharlas. Se convierten de nuevo en moléculas de ATP al asociarse a reacciones que liberan aún más energía de Gibbs —que actúan como cuerpos aún más pesados— y que vuelven a unir un grupo fosfato a cada una de ellas. Estas reacciones «tipo cuerpo pesado» son las reacciones del metabolismo de los alimentos que necesitamos ingerir de forma regular. Dichos alimentos pueden ser el material cuya existencia han provocado reacciones incluso más «pesadas» —reacciones que liberan aún más energía de Gibbs y en último extremo de los procesos nucleares que tienen lugar en el Sol.

Nuestro ejemplo final acerca de la utilidad de la energía de Gibbs es uno de importancia crucial en química. Es característica bien conocida de las reacciones químicas el que todas ellas



18. Modelo molecular del adenosín trifosfato (ATP). Se señalan algunos de los átomos de fósforo (P) y oxígeno (O). Se libera energía cuando el último grupo fosfato se separa por el lugar indicado mediante la línea. La molécula de ADP resultante debe «recargarse» con un nuevo grupo fosfato: dicha recarga se consigue mediante las reacciones involucradas en la digestión y el metabolismo de los alimentos.

alcanzan una condición conocida como «equilibrio», en la cual están presentes algunos reactivos (materiales de partida), y que la reacción parece haber llegado a un final antes de que todos los reactivos se hayan convertido en productos. En algunos casos la composición correspondiente al equilibrio consiste prácticamente en productos puros, y la reacción se denomina «completa». Sin embargo, incluso en este caso quedarán una o dos moléculas de reactivos entre la multitud de moléculas de productos. La reacción explosiva del hidrógeno y el oxígeno para formar agua es un ejemplo de ello. Por el contrario, algunas reacciones no parecen avanzar en absoluto. No obstante, en el equilibrio

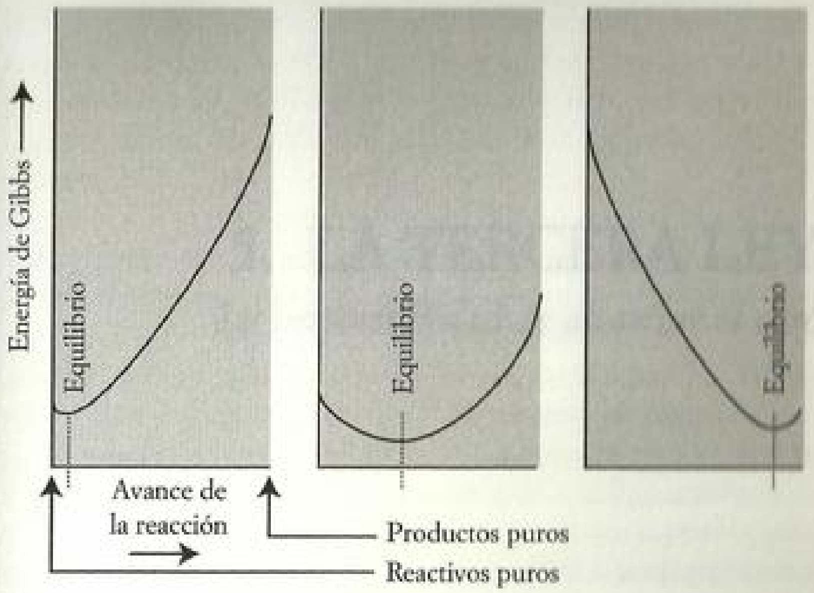
habrá una o dos moléculas de productos entre la multitud de moléculas de reactivos. La disolución del oro en agua es un ejemplo de ello. Muchas reacciones tienen un comportamiento intermedio, con abundancia tanto de reactivos como de productos, y en química es de gran interés justificar la composición correspondiente al equilibrio y la manera en la que esta responde a condiciones tales como temperatura y presión. Un aspecto importante del equilibrio químico es que cuando este se alcanza, lo que ocurre no es tan simple como que la reacción se pare por completo. A nivel molecular existe agitación: los reactivos forman productos y los productos se descomponen en reactivos, pero ambos procesos tienen lugar acoplados, de manera que no hay cambio neto. El equilibrio químico es un equilibrio *dinámico,* así que mantiene la sensibilidad frente a las condiciones: la reacción no está muerta sin más.

La clave es la energía de Gibbs. Una vez más apuntemos que a presión y temperatura constantes un sistema tiende a cambiar en la dirección asociada a una disminución de la energía de Gibbs. Para aplicarlo a las reacciones químicas necesitamos saber que la energía de Gibbs de la mezcla de la reacción depende de la composición de la mezcla. Dicha dependencia tiene dos orígenes. Uno es la diferencia entre las energías de Gibbs de los reactivos puros y de los productos puros: conforme la composición varía de reactivos puros a productos puros, la energía de Gibbs varía de un valor a otro. La segunda contribución proviene de la mezcla de reactivos y productos, que es una aportación a la entropía del sistema y por ello, a través de $G = H - TS$, también a la energía de Gibbs. Esta contribución es nula para los reactivos puros y para los productos puros (cuando no hay mezcla) y máxima cuando tanto los reactivos como los productos son abundantes y la mezcla extensa.

Cuando se tienen en cuenta ambas contribuciones el resultado es que la energía de Gibbs alcanza un mínimo para una

composición intermedia. Dicha composición corresponde al equilibrio. Cualquier composición a la izquierda o a la derecha de este mínimo tiene mayor energía de Gibbs, el sistema tiende a evolucionar de manera espontánea hacia una menor energía de Gibbs y a alcanzar la composición que corresponde al equilibrio. Si la composición es la de equilibrio, la reacción no tiene tendencia a moverse en ninguna dirección. En algunos casos (figura 19) el mínimo se encuentra muy a la izquierda, muy cerca de los reactivos puros, y la función de Gibbs alcanza su valor mínimo en cuanto se forman unas cuantas moléculas de productos (como cuando el oro se disuelve en agua). En otros casos el mínimo se encuentra muy a la derecha y no se alcanza hasta que casi todos los reactivos se han consumido (como en la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno).

Una experiencia cotidiana de reacción química que alcanza el equilibrio es una pila eléctrica agotada. En una batería una reacción química hace circular electrones por un circuito externo: los deposita en un electrodo y los extrae del otro electrodo. Este proceso es espontáneo en el sentido termodinámico del término y podemos imaginarlo como reactivos, confinados en la batería, que se transforman en productos; la composición evoluciona de izquierda a derecha según la figura 19. La energía de Gibbs del sistema disminuye, y a su debido tiempo alcanza su valor mínimo. La reacción química ha alcanzado el equilibrio. No presenta tendencia a que aparezcan más productos, de ahí que ya no muestre tendencia a impulsar electrones a través del circuito externo. La reacción ha alcanzado el mínimo de su energía de Gibbs y la batería está muerta —no así las reacciones que aún continúan en su interior.



19. Variación de la energía de Gibbs de la mezcla en una reacción según cambia de reactivos puros a productos puros. En cada caso, la composición en el equilibrio, que no muestra tendencia neta al cambio, se alcanza en el mínimo de la curva.

5. LA TERCERA LEY

La imposibilidad de alcanzar el cero

He introducido la temperatura, la energía interna y la entropía. Esencialmente toda la termodinámica puede expresarse en términos de estas tres cantidades. He introducido también la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs; pero son solo cantidades convenientes para el recuento, no conceptos fundamentales nuevos. La verdad es que la tercera ley de la termodinámica no juega en la misma liga que las tres primeras y hay quien opina que no es una ley de la termodinámica en absoluto. Para empezar, no conduce a la introducción de una nueva función termodinámica. Pero sin embargo sí que hace posible su aplicación.

En las consecuencias de la segunda ley, cuando considerábamos sus implicaciones en la refrigeración, ya están presentes algunos indicios de la tercera. Vimos que el coeficiente de funcionamiento de una máquina frigorífica depende de la temperatura del cuerpo que pretendemos enfriar y de la del medio. En la expresión dada en el capítulo 3[9] podemos ver que el coeficiente de funcionamiento tiende a cero cuando la temperatura del cuerpo enfriado se aproxima al cero. Esto es, necesitamos realizar una cantidad de trabajo cada vez mayor, y en último extremo infinita, para ser capaces de extraer energía en forma de calor del cuerpo cuando su temperatura se aproxima al cero absoluto.

[9] Para ahorrarles la molestia de mirar atrás: $c = 1/(T_{\text{medio}} / T_{\text{fría}} - 1)$, de donde $T_{\text{medio}} / T_{\text{fría}} \rightarrow \infty$ (y por lo tanto $c \rightarrow 0$) cuando $T_{\text{fría}} \rightarrow \infty$.

Hay otro indicio sobre la naturaleza de la tercera ley en nuestra discusión de la segunda. Hemos visto que existen dos aproximaciones a la definición de entropía: la termodinámica, expresada mediante la definición de Clausius, y la estadística, expresada mediante la fórmula de Boltzmann. No son del todo iguales: la definición termodinámica se refiere a *variaciones* de entropía; la definición estadística es la de una entropía *absoluta*. Esta última nos dice que un sistema completamente ordenado, uno sin desorden debido a la posición ni desorden térmico —en pocas palabras, un sistema en el estado fundamental no degenerado— tiene entropía cero independientemente de la composición química de la sustancia; mientras que la primera definición deja abierta la posibilidad de que la entropía tenga un valor distinto de cero a $T = 0$ y de que sustancias distintas tengan entropías diferentes a dicha temperatura.

La tercera ley es el eslabón final de la confirmación de que las definiciones de Boltzmann y de Clausius se refieren a la misma propiedad, y justifica así la interpretación de las variaciones de entropía calculadas mediante la termodinámica como variaciones del desorden del sistema; desorden entendido en el sentido de la interpretación algo sofisticada expuesta en el capítulo 3. Permite también utilizar los datos obtenidos mediante medidas térmicas, como las capacidades caloríficas, para predecir la composición en el equilibrio de los sistemas reactivos. La tercera ley tiene también algunas implicaciones molestas, sobre todo para quienes buscan alcanzar temperaturas muy bajas.

* * *

Nos concentraremos, como es habitual en termodinámica, en las observaciones realizadas desde fuera del sistema de interés, en el medio; no tendremos en cuenta, al menos en un principio, ningún conocimiento o preconcepción sobre la estructura

molecular del sistema. Esto es, para establecer una ley de la termodinámica clásica, procederemos de manera totalmente fenomenológica.

Cuando se enfría a muy bajas temperaturas, a la materia le ocurren cosas interesantes. Por ejemplo, la versión primera de la *superconductividad* —capacidad de ciertas sustancias para conducir la electricidad con resistencia nula— se descubrió cuando fue posible enfriar la materia a la temperatura del helio líquido (unos 4 K). El mismo helio líquido presenta la extraordinaria propiedad de la *superfluidez* —capacidad para fluir sin viscosidad y trepar por el recipiente que lo contiene— cuando se enfría hasta aproximadamente 1 K. El reto es enfriar la materia hasta el mismo cero absoluto, en parte porque existe. Otro reto, sobre el que volveremos, es explorar si es posible —e incluso, si tiene algún sentido— enfriar la materia hasta temperaturas por debajo del cero absoluto; romper, por así decirlo, la barrera de la temperatura.

Los experimentos para enfriar la materia hasta el cero absoluto se revelaron muy complicados; y no solo debido a la cantidad creciente de trabajo que debe realizarse para extraer una cantidad dada de calor de un objeto cuando su temperatura se aproxima a cero. En un momento dado se aceptó que es imposible alcanzar el cero absoluto mediante técnicas térmicas convencionales; esto es, mediante una máquina frigorífica basada en el diseño de la máquina térmica que discutimos en el capítulo 3. Esta observación empírica es el contenido de la versión fenomenológica de la tercera ley de la termodinámica,

> no es posible enfriar un cuerpo hasta el cero absoluto mediante una secuencia finita de procesos cíclicos.

Es un enunciado negativo; pero hemos visto que la primera y la segunda ley también pueden expresarse como negacio-

nes (no es posible que varíe la energía interna de un sistema aislado; no existe una máquina térmica que funcione sin sumidero frío), así que esto no supone debilidad para sus implicaciones. Destaquemos que se refiere a un proceso *cíclico*: podrían existir procesos de otro tipo que enfriaran un objeto hasta el cero absoluto, pero el dispositivo utilizado no se encontraría en las mismas condiciones que inicialmente.

Recordarán que en el capítulo 1 introdujimos la cantidad ß como medida más natural de la temperatura (a través de $ß = 1/kT$), siendo ß infinita para el cero absoluto. Tal y como la hemos enunciado, la tercera ley parecería casi obvia si la trasladáramos a un mundo donde se utilizara ß para expresar temperaturas, ya que diría «no es posible enfriar un objeto hasta ß infinita mediante una secuencia finita de procesos cíclicos», lo que viene a ser como decir que no es posible alcanzar el infinito mediante una escalera finita. Debe de haber más en la tercera ley de lo que parece en apariencia.

* * *

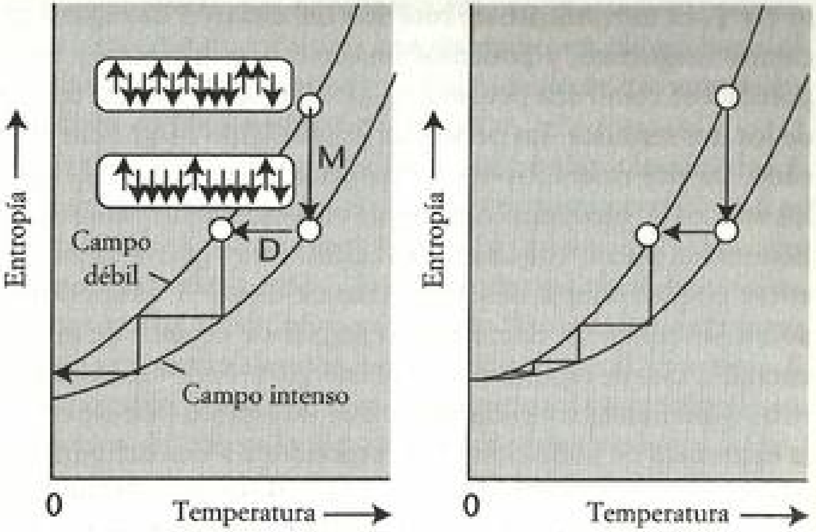
Hemos señalado que los termodinámicos se entusiasman cuando no ocurre nada de nada y que las negaciones pueden tener consecuencias muy positivas, siempre que consideremos las consecuencias con cuidado. En este caso, el camino hacia una consecuencia positiva es la entropía; tenemos que considerar cómo afecta la tercera ley a la definición termodinámica de entropía. Para hacerlo, tenemos que pensar en la manera en que se alcanzan temperaturas bajas.

Supongamos que el sistema está compuesto por moléculas, cada una de las cuales posee un electrón. Tenemos que saber que un electrón tiene la propiedad del *espín,* que para nuestros propósitos podemos imaginar asociada a un movimiento de rotación real. Por motivos sustentados en la mecánica cuántica, un

electrón rota a una velocidad fija y puede hacerlo bien en sentido horario o bien en sentido antihorario con respecto a una dirección dada. Estos dos estados de espín se representan mediante ↑ y ↓. El movimiento de rotación del electrón da lugar a un campo magnético, y podemos imaginar a cada electrón comportándose como una pequeña aguja imantada orientada en uno de los dos sentidos. En presencia de un campo magnético aplicado, las dos orientaciones de las agujas imantadas debidas a los estados de espín tienen diferente energía, y la distribución de Boltzmann puede utilizarse para calcular la pequeña diferencia entre poblaciones a una temperatura dada. A temperatura ambiente habrá un número algo menor de espines de menor energía ↓ que de espines de mayor energía ↑. Si de alguna manera consiguiéramos convertir algunos de los espines ↑ en espines ↓, la diferencia de poblaciones correspondería a una temperatura menor y habríamos enfriado la muestra. Si consiguiéramos que todos los espines fueran ↓, habríamos alcanzado el cero absoluto.

Representaremos la muestra a temperatura ambiente y en ausencia de campo magnético mediante ...↓↓↑↓↑↑↓↓↓↑↓..., distribución aleatoria de espines ↓ y ↑. Estos espines están en contacto térmico con el resto del material de la muestra y poseen una misma temperatura. Ahora aumentamos el campo magnético manteniendo la muestra en contacto térmico con el medio. Debido a que la muestra puede ceder energía al medio, las poblaciones de espín pueden modificarse. La muestra se convierte en ...↑↓↓↑↓↓↓↑↑↓↑..., con un ligero predominio de espines ↑ frente a espines ↓. La distribución de espines contribuye a la entropía, así que podemos concluir que debido a que la distribución de espines es menos aleatoria de lo que era en un principio (ya que podemos estar más seguros de encontrar un espín ↓ a ciegas), la entropía de la muestra se ha reducido (figura 20). Esto es, subiendo el campo magnético y permitiendo que la

energía escape según se realinean los espines, bajamos la entropía de la muestra.



20. Proceso de desmagnetización adiabática para alcanzar bajas temperaturas. Las flechas representan el alineamiento de los espines de los electrones de la muestra. La primera etapa (M) es de magnetización isoterma, que incrementa el alineamiento de espines; la segunda etapa (D) es de desmagnetización adiabática, que conserva la entropía y por ello corresponde a un descenso de la temperatura. Si ambas curvas no confluyeran en $T = 0$, sería posible disminuir la temperatura hasta cero (como se muestra a la izquierda). El hecho de que una secuencia finita de ciclos no consiga bajar la temperatura a cero (como se muestra a la derecha) implica que las curvas confluyen en $T = 0$.

Consideremos ahora lo que ocurre cuando aislamos térmicamente la muestra del medio y disminuimos gradualmente la intensidad del campo aplicado hasta cero. Un proceso que tiene lugar sin transferencia de energía en forma de calor se denomina «adiabático», como vimos en el capítulo 1, así que esta etapa es de «desmagnetización adiabática», y da nombre al proceso. Debido a que el proceso es adiabático, la entropía de toda la muestra (los espines y el medio más próximo) permanece constante. Los espines de los electrones ya no tienen un campo magnético contra el que alinearse, así que vuelven a su distribución aleatoria de mayor entropía inicial ...↓↓↑↓↑↑↓↓↓↑↓... Pero como no hay variación de la entropía global de la muestra, la entropía de las moléculas a las que pertenecen los electrones debe disminuir, lo que corresponde a un descenso de la temperatura. Una magnetización isoterma seguida de una desmagnetización adiabática ha enfriado la muestra.

A continuación, repetimos el proceso. Magnetizamos de manera isoterma la muestra recién enfriada, la aislamos térmicamente, y reducimos el campo de manera adiabática. Este ciclo hace descender la temperatura de la muestra un poco más. En principio, podríamos repetir este proceso cíclico y enfriar gradualmente la muestra hasta la temperatura que quisiéramos.

Sin embargo, es llegados a este punto cuando el lobo que se esconde dentro de la tercera ley se despoja de golpe de la piel de cordero. Si la entropía de la sustancia, sometida al campo magnético y en ausencia del mismo, fuera como la que se muestra a la izquierda de la figura 20, podríamos seleccionar una serie de variaciones cíclicas que llevaran la muestra hasta $T = 0$ en un número finito de etapas. Se ha demostrado que no es posible alcanzar el cero absoluto de esta manera. Lo que implica que la entropía no se comporta como se muestra a la izquierda, sino como se muestra a la derecha de la figura, donde ambas curvas confluyen en $T = 0$.

Existen otros procesos que podríamos pensar en utilizar para alcanzar el cero absoluto de manera cíclica. Por ejemplo, podríamos comprimir un gas de manera isoterma y después permitir que se expandiera de manera adiabática hasta su volumen inicial. La expansión adiabática de un gas no realiza trabajo, y puesto que no penetra calor en el sistema, la energía interna dis-

minuye. Como hemos visto, la energía interna de un gas proviene en su mayor parte de la energía cinética de sus moléculas, así que una expansión adiabática debe traducirse en un movimiento más lento de las mismas y por ello en un descenso de la temperatura. A primera vista podríamos contar con repetir este ciclo de compresión isoterma y expansión adiabática, y hacer descender la temperatura hasta el cero. Sin embargo, se encuentra que el efecto sobre la temperatura de una expansión adiabática disminuye al descender la temperatura; es así como se frustra la posibilidad de utilizar esta técnica.

Una técnica más elaborada aún tendría que ver con una reacción química en la que se utilizara un reactivo A para formar un producto B, se encontrara un camino adiabático para volver a producir A y se continuara ese ciclo. Otra vez, un análisis cuidadoso muestra que la técnica no permitiría alcanzar el cero absoluto porque las entropías de A y B convergen al mismo valor cuando la temperatura se aproxima a cero.

El rasgo común de este fracaso colectivo se encuentra en la convergencia a un mismo valor de las entropías de todas las sustancias cuando T se aproxima a cero. Así que podemos reemplazar el enunciado fenomenológico de la tercera ley por una versión algo más sofisticada, expresada en términos de la entropía:

> la entropía de todas las sustancias puras perfectamente cristalinas tiende a un mismo valor cuando la temperatura tiende a cero.

Obsérvese que ni la evidencia experimental ni la tercera ley dicen nada sobre el valor absoluto de la entropía de una sustancia para $T = 0$. Todo lo que implica la ley es que todas las sustancias tienen la misma entropía para $T = 0$ en el caso de que su estado fundamental no sea degenerado —en el caso de que no exista desorden residual debido a desorden posicional

como el del hielo—. Sin embargo, resulta conveniente y sensato elegir el cero para ese valor común de la entropía de todas las sustancias perfectamente cristalinas; llegamos así al enunciado convencional en términos de entropía de la tercera ley:

> la entropía de toda sustancia perfectamente cristalina es nula para T = 0.

La tercera ley no introduce una nueva función termodinámica, y por ello no es una ley del mismo tipo de las otras tres: simplemente implica que la entropía puede expresarse mediante una escala absoluta.

* * *

A primera vista, la tercera ley solo es importante para esa pequeña porción de la humanidad que lucha por batir el récord de las bajas temperaturas (que, ya que estamos, hoy en día se sitúa en 0,000 000 000 1 K para los sólidos y cerca de 0,000 000 000 5 K para los gases —de forma que las moléculas se desplazan tan despacio que les lleva 30 s recorrer 2,54 centímetros—. Podría parecer que la ley es irrelevante para el mundo cotidiano, al contrario que las otras tres leyes, que gobiernan nuestra vida diaria con relevancia temible.

De hecho, no existen consecuencias de la tercera ley apremiantes para el mundo cotidiano, pero sí tiene consecuencias serias para aquellos que habitan los laboratorios. Para empezar, hace desaparecer una de las idealizaciones más queridas de la ciencia, la del gas perfecto. Un gas perfecto —un fluido que puede verse como un enjambre caótico de moléculas independientes en movimiento aleatorio agitado— es el punto de partida que en termodinámica se escoge para muchas discusiones y formulaciones teóricas; pero la tercera ley descarta su existen-

cia para $T = 0$. Los argumentos son demasiado técnicos como para reproducirlos aquí, pero todos ellos surgen del hecho de que la entropía se anule en $T = 0$[10]. Existen ungüentos técnicos para lo que podrían parecer heridas fatales en la estructura de la termodinámica, y esta disciplina sí sobrevive al ataque de sus propias leyes. Otra consecuencia técnica es el hecho de que una de las mayores aplicaciones de la termodinámica a la química reside en la utilización de datos térmicos, concretamente de capacidades caloríficas medidas a lo largo de un intervalo de temperaturas, para calcular la composición en el equilibrio de las reacciones, y así decidir si es probable que una reacción tenga éxito o no y optimizar las condiciones de cara a su implementación en la industria. La tercera ley proporciona la clave para su aplicación, algo que no podría hacerse si las entropías de las sustancias fueran diferentes en el cero absoluto.

* * *

El cero absoluto es inalcanzable —en cierto sentido—. A este respecto no se le debería dar demasiada importancia a la tercera ley, porque cuando expresa la imposibilidad de alcanzar el cero absoluto concierne a procesos que mantienen el equilibrio térmico y que son cíclicos. Deja así abierta la posibilidad de que existan procesos *no cíclicos* que alcancen el cero absoluto. La consecuencia intrigante que podría plantearse es si es posible lograr técnicas especiales que lleven la muestra al otro lado del

[10] La tercera ley implica que el coeficiente de expansión térmica —una medida de la manera en la que se comporta el volumen de una sustancia frente a variaciones de la temperatura— debe anularse cuando $T \to 0$, pero ¡las propiedades termodinámicas de un gas perfecto implican que el coeficiente de expansión térmica se hace infinito cuando $T \to 0$!

cero, donde la temperatura «absoluta» es negativa, signifique esto lo que signifique.

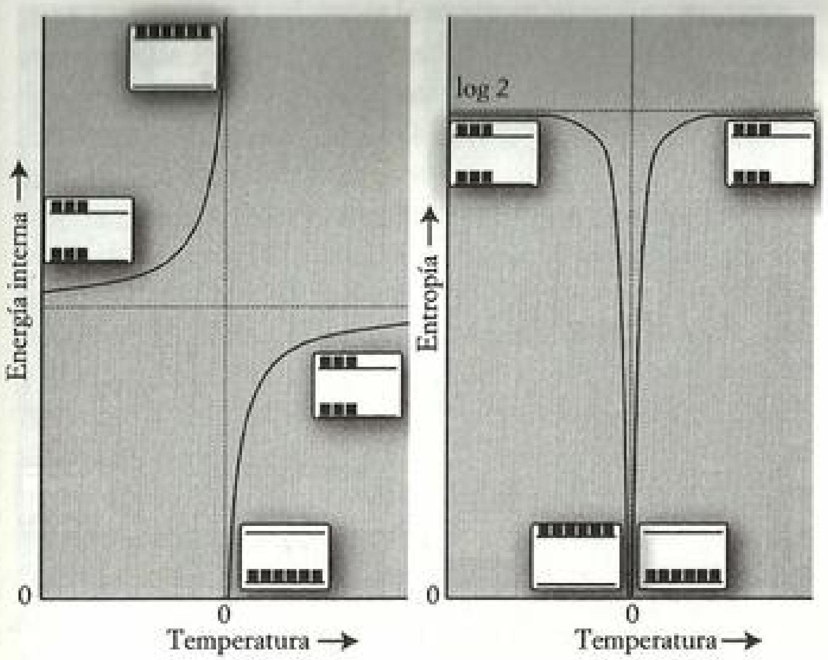
Para comprender lo que significa para un cuerpo estar a una temperatura por debajo de cero, por debajo —paradójicamente— del menor valor posible, tenemos que recordar, del capítulo 1, que T es un parámetro que aparece en la distribución de Boltzmann y que especifica las poblaciones de los niveles de energía disponible. Será más sencillo, y en la práctica más fácilmente realizable, considerar un sistema que solo tiene dos niveles de energía: el estado fundamental y un segundo estado con energía mayor que él. Un ejemplo real es el del espín de un electrón en un campo magnético, como el que ya hemos mencionado en este capítulo. Como ya hemos señalado, debido a que estos dos estados de espín corresponden a orientaciones opuestas de la aguja imantada, tiene energías diferentes.

De acuerdo con la distribución de Boltzmann, a cualquier temperatura finita habrá más electrones en el estado de menor energía (el estado ↓) que en el de mayor (el estado ↑). A $T = 0$ todos los electrones estarán en el estado fundamental (todos serán ↓) y la entropía será nula. Conforme se eleva la temperatura, los electrones se desplazan al estado superior, y tanto la energía interna como la entropía aumentan. Cuando la temperatura se hace infinita, los electrones se distribuyen por igual entre ambos estados, siendo la mitad ↓ y la otra mitad ↑. La entropía ha alcanzado su valor máximo, un valor que de acuerdo con la fórmula de Boltzmann, es proporcional a log 2.

Señalemos, de paso, que una temperatura infinita no significa que todos los electrones estén en el estado superior: a temperatura infinita ambos estados tienen la misma población. Esta conclusión es general: si un sistema posee muchos estados de energía, cuando la temperatura es infinita todos los estados están igualmente poblados.

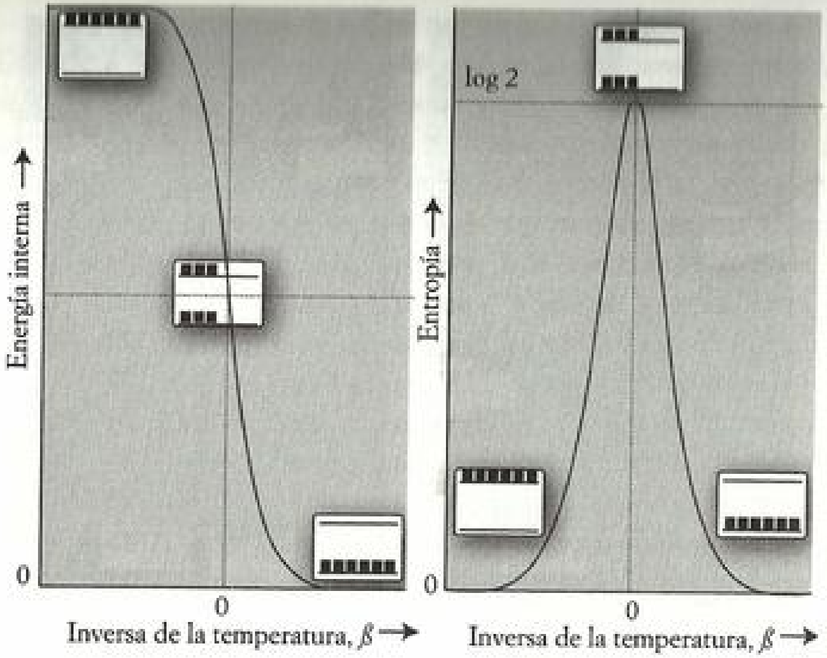
Ahora supongamos que T es negativa, por ejemplo –300 K. Cuando se hace T negativa en la distribución de Boltzmann, se predice para el estado superior una población mayor que para el estado inferior. Por ejemplo, si a 300 K la proporción de poblaciones superior frente a inferior es de 1 a 5, al introducir el valor T = –300 K, sale una proporción de 5 a 1; cinco veces más espines en el estado superior que en el inferior. Para el valor T = –200 K sale una proporción de 11 a 1, y para T = –100 K, de 125 a 1. A –10 K la población del estado superior es cerca de 1 000 000 000 000 000 000 000 veces mayor. Obsérvese que conforme la temperatura se aproxima a cero, por debajo (–300 K, –200 K, –100 K,…), la población se traslada casi exclusivamente hacia el estado superior. De hecho, justo por debajo de 0 la población está por completo en el estado *superior*. Y justo por encima de cero la población está toda ella en el estado *inferior*. Hemos visto que cuando la temperatura se eleva de 0 a infinito la población se traslada desde el estado inferior y los dos estados terminan igualmente poblados. Cuando la temperatura desciende de cero a *menos* infinito la población se traslada del estado superior al fundamental, y a menos infinito ambas poblaciones son otra vez iguales.

Vimos en el capítulo 1 que la inversa de la temperatura, en concreto $\beta = 1/kT$, es una medida más natural de la temperatura que la propia T. La humanidad debiera arrepentirse de no haber adoptado β: queda muy claro cuando, en vez de representar gráficamente la energía frente a T como muestra la figura 21, la representamos frente a β, ya que en la figura 22 obtenemos una curva suave y agradable en vez de los saltos desagradables en $T = 0$ de la primera gráfica. Obsérvese asimismo que hay una gran expansión de β para β altas, que corresponden a muy bajas temperaturas; no debería sorprender que hubiera espacio más que suficiente para mucha física de interés cuando T se aproxima a cero. Estamos atascados, sin embargo, en la inconveniencia de T en vez de la suave conveniencia de β.



***21.** Variación de la energía interna (a la izquierda) y entropía (a la derecha) en un sistema de dos niveles. Las expresiones para ambas propiedades pueden calcularse para temperaturas negativas, como se muestra a la izquierda de las figuras. Justo por encima de T = 0 todas las moléculas están en el estado fundamental; justo por debajo de cero todas están en el estado superior. Cuando la temperatura se hace infinita en cualquier dirección las poblaciones se igualan.*

Si consiguiéramos un sistema en el que hubiera más electrones ↑ (con mayor energía) que electrones ↓ (con menor energía), por la distribución de Boltzmann le atribuiríamos temperatura negativa. Si consiguiéramos un sistema en el que hubiera cinco veces más electrones ↑ que electrones ↓, para la misma energía de separación que suponíamos en la discusión precedente, diríamos que tiene temperatura de –300 K. Si nos las arregláramos para conseguir una proporción de 11 a 1, diríamos que la tem-



22. *El mismo sistema de la figura 21 pero representado frente a β en vez de T. La energía interna varía suavemente en el intervalo.*

peratura es de –200 K; y así sucesivamente. Obsérvese que es más sencillo conseguir temperaturas tremendamente bajas (cercanas a menos infinito), porque corresponden a muy pequeñas desigualdades de población, mientras que las desigualdades mayores corresponden a temperaturas justo por debajo de cero. Si la temperatura es de –1 000 000 K, la proporción de poblaciones es de 1,0005 a 1; una diferencia de tan solo 0,05%.

La entropía lleva la cuenta de estas variaciones en la distribución de poblaciones. Así, *S* aumenta de cero a log 2 (en unidades apropiadas) cuando *T* crece de cero a infinito; y también aumenta de cero a log 2 para una temperatura infinitamente alta. A ambos lados del cero sabemos exactamente en qué estado se encuentra cada electrón (como ↓ justo por encima de cero

y como ↑ justo por debajo de cero), así que *S* = 0. A los dos extremos de infinito, ambos estados están igualmente poblados, así que una selección aleatoria arroja las mismas probabilidades de encontrar ↑ y ↓. Deberían reflexionar sobre estos ejemplos en términos de β en vez de *T*.

La gran pregunta es si puede lograrse la inversión de las poblaciones en un equilibrio térmico (las de Boltzmann). Se puede, pero no mediante procedimientos termodinámicos. Existen diferentes técnicas experimentales disponibles para *polarizar*, así se denomina, un conjunto de espines nucleares o de electrones; utilizan pulsos de energía de radiofrecuencia. De hecho, existe un dispositivo cotidiano que hace uso de temperaturas negativas: el láser. El principio esencial de un láser es la producción de grandes cantidades de átomos o moléculas en un estado excitado, para después forzarlos a que cedan todos esta energía. Los que hemos representado mediante estados ↑ y ↓ para un electrón pueden considerarse análogos a los estados de energía más alta y más baja del átomo o molécula del material del láser: la población invertida de la que depende el efecto láser corresponde a una temperatura absoluta negativa. Todos los aparatos equipados con láser que tenemos en casa, como reproductores de CD y DVD, funcionan a temperaturas por debajo de cero.

* * *

En la práctica, el concepto de temperatura negativa se aplica tan solo a sistemas que poseen dos niveles de energía. Conseguir una distribución de poblaciones en tres o más niveles que pueda expresarse como distribución de Boltzmann con un valor negativo de la temperatura es mucho más difícil y muy artificial. Más aún, las temperaturas negativas nos sacan completamente del ámbito de la termodinámica clásica, ya que deben forzarse, y normalmente no se mantienen más que durante periodos

muy cortos de tiempo. Es posible —e interesante— sin embargo reflexionar sobre las propiedades termodinámicas de los sistemas que poseen formalmente temperaturas negativas.

La primera ley es firme e independiente de cómo se distribuyan las poblaciones entre los estados disponibles. Por ello, en una región con temperatura negativa la energía se conserva y la energía interna puede variarse realizando trabajo o utilizando una diferencia de temperaturas.

La segunda ley sobrevive, ya que la definición de entropía sobrevive; pero sus implicaciones son diferentes. Supongamos que la energía *abandona* un sistema en forma de calor a temperatura negativa; de acuerdo con la expresión de Clausius la entropía del sistema *aumenta:* la variación de energía es negativa (digamos –100 J), la temperatura también (digamos –200 K), así que su cociente es positivo —en este caso, (–100 J)/(–200 K) = +0,5 J K^{-1}—. Podemos comprender esta conclusión a nivel molecular si pensamos en un sistema con dos niveles: pensemos que la población invertida, que tiene energía alta pero entropía baja, pierde parte de su energía y que la población vuelve a la igualdad, una condición de entropía alta (log 2); la entropía aumenta según se pierde energía. De manera análoga, si la energía penetra en el sistema en forma de calor a temperatura negativa, la entropía del sistema disminuye —si penetran en el sistema 100 J a –200 K, la variación de entropía es (+100 J)/(–200 K) = –0,5 J K^{-1}, una disminución—. En este caso el estado superior termina más poblado conforme fluye energía hacia el sistema, así que las poblaciones evolucionan hacia una mayor desigualdad, hacia la situación en la que toda la población se encuentra en el estado superior y la entropía se acerca a cero.

La segunda ley explica el enfriamiento de un sistema con temperatura negativa. Supongamos que el sistema cede calor: su entropía aumenta (como acabamos de ver). Si dicha energía penetra en el medio a temperatura positiva, la entropía del mismo también aumenta. Así que la entropía global aumenta cuando el calor se transfiere desde una región con temperatura negativa a una con temperatura positiva «normal». Una vez que las poblaciones del primer sistema se han igualado, podemos tratarlo como si tuviera una temperatura positiva muy alta —una temperatura cercana a infinito—. De ahí en adelante tenemos un sistema ordinario muy caliente en contacto con otro sistema más frío; la entropía continúa aumentando cuando el calor fluye del primero al segundo. En pocas palabras, la segunda ley implica que existirá una transferencia espontánea de calor desde un sistema con temperatura negativa si está en contacto con uno a temperatura positiva y que el proceso continuará hasta que la temperatura de ambos sistemas sea la misma. La única diferencia entre esta discusión y la convencional es que, siempre que uno de los sistemas tenga temperatura negativa, el calor fluye desde el sistema a temperatura más baja (negativa) hacia el sistema a temperatura más alta (positiva).

Si ambos sistemas tienen temperatura negativa el calor fluye del sistema a temperatura más alta (menos negativa) al sistema a temperatura más baja (más negativa). Para comprender esta conclusión supongamos que un sistema a –100 K cede 100 J en forma de calor: su entropía aumenta en (–100 J)/(–100 K) = 1 J K^{-1}. Si ese mismo calor se cede a un sistema a –200 K, la entropía del mismo cambia en (+100 J)/(–200 K) = –0,5 J K^{-1}, una disminución. Así que globalmente la entropía total de ambos sistemas aumenta 0,5 J K^{-1} y el flujo de calor es espontáneo desde –100 K (la temperatura más alta) hacia –200 K.

El rendimiento de una máquina térmica, que es consecuencia directa de la segunda ley, se define igualmente mediante la expresión de Carnot (pág. 64)[11]. Sin embargo, si la temperatu-

[11] De nuevo, para su comodidad: $\varepsilon = (1-T_{sumidero}/T_{fuente})$.

ra del foco frío es negativa el rendimiento de la máquina puede ser mayor que 1. Por ejemplo, si la temperatura de la fuente de calor es de 300 K y la del sumidero frío es de –200 K el rendimiento resulta ser 1,67: podemos esperar de la máquina más trabajo que el calor extraído de la fuente de calor. Esa energía extra procede, de hecho, del sumidero frío, porque, según hemos visto, extraer calor de una fuente con temperatura negativa aumenta su entropía[12]. En cierto sentido, cuando la población invertida del sumidero frío (negativo) se da la vuelta para alcanzar la igualdad, la energía liberada contribuye al trabajo que realiza la máquina.

Si tanto la fuente como el sumidero de una máquina térmica están a temperatura negativa, el rendimiento es menor que 1; el trabajo realizado es la conversión de energía absorbida en forma de calor desde el sumidero «más templado», el menos negativo.

La tercera ley requiere una pequeña modificación para tener en cuenta la discontinuidad de las propiedades térmicas de un sistema a $T = 0$. Lo primero, en el lado «normal» del cero tenemos que cambiar simplemente la ley y decir «es imposible enfriar un sistema hasta el cero mediante un número finito de ciclos». En el otro lado, la ley dirá «es imposible *calentar* un sistema hasta el cero en un número finito de ciclos». Algo, sospecho, que ¡nadie querría intentar!

[12] Si se extrae calor q de una fuente a una temperatura de 300 K, la entropía disminuye en $q/(300\ K)$. Si también extraemos calor q' del sumidero a –200 K, su entropía aumenta en $q'/(200\ K)$. La variación total es positiva siempre que $q'/(200\ K)$ sea al menos igual que $q/(300\ K)$, o sea, $q' = (200\ K/300\ K)q$. Ambas contribuciones pueden transformarse en trabajo sin variar la entropía, así que el trabajo que podemos conseguir es igual a $q + q'$. El rendimiento es (trabajo realizado)/(calor extraído de la fuente de calor), o sea, $(q + q')/q = 1 + (200\ K/300\ K) = 167$ J.

CONCLUSIONES

Hemos llegado al final de nuestro viaje. Hemos visto que la termodinámica, el estudio de las trasformaciones de la energía, es una disciplina vasta que subyace y aclara muchos de los conceptos habituales de nuestro mundo cotidiano, tales como la temperatura, el calor y la energía. Hemos visto que surge de la reflexión sobre la medida de las propiedades de muestras macroscópicas, pero que la interpretación molecular de sus conceptos enriquece nuestra comprensión de los mismos.

Las tres primeras leyes introducen una propiedad sobre la que se fundamenta el edificio de la termodinámica. La ley cero introdujo el concepto de temperatura, la primera ley el de energía interna y la segunda la entropía. La primera ley limitó la viabilidad de los cambios en el universo: solo para aquellos que conservan la energía. De entre estos cambios posibles, la segunda ley identificó los espontáneos —los que presentan tendencia a ocurrir sin que tengamos que realizar trabajo para provocarlos—. La tercera ley puso de acuerdo las formulaciones empírica y molecular de la termodinámica; uniendo ambos ríos.

Donde no me he atrevido a entrar es en dos dominios que surgen de la termodinámica o presentan analogías con ella. No he tocado el mundo, aún inseguro, de la termodinámica del no equilibrio, que intenta derivar leyes relacionadas con la velocidad con la que un proceso produce entropía cuando tiene lugar. Tampoco he entrado en las analogías extraordinarias, y comprensibles, con el campo de la teoría de la información, en el que el contenido de un mensaje tiene una estrecha relación con la definición estadística termodinámica de la entropía. No he

mencionado otras características que otros consideran centrales para la comprensión profunda de la termodinámica, como el hecho de que sus leyes —especialmente la segunda— sean de naturaleza estadística y por ello permitan breves violaciones cuando las moléculas fluctúan a configuraciones sorprendentes.

Lo que he pretendido es cubrir los conceptos esenciales, conceptos que, de hecho, surgieron de la máquina de vapor pero se extienden hasta abarcar el desarrollo de un pensamiento. Verdaderamente, este pequeño y poderoso manojo de leyes rige el universo, tocando e iluminando todo lo que conocemos.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

Aquí les dejo varias sugerencias por si desean profundizar en alguna de estas materias. Escribí sobre la conservación de la energía y el concepto de entropía en *El dedo de Galileo: Las Diez Grandes Ideas de la Ciencia* (Madrid, Espasa Calpe, 1.ª ed.: 2003; 2.ª ed.: 2008), al mismo nivel que aquí pero de forma algo menos cuantitativa. En *La segunda ley* (Barcelona, Prensa Científica, D.L., 1992) intenté demostrar de manera muy gráfica los conceptos e implicaciones de dicha ley, inventando un pequeño universo donde pudiéramos ver cada átomo. Pueden encontrarse exposiciones más serias en mis diferentes libros de texto. Por orden de complejidad, son los siguientes: *Principios de Química: los caminos del descubrimiento* (con Loretta Jones; Buenos Aires, Editorial Médica Panamericana, 2006), *Elements of Physical Chemistry* (con Julio de Paula; Oxford University Press y W. H. Freeman & Co., 2006) y *Physical Chemistry* (con Julio de Paula; Oxford University Press y W. H. Freeman & Co., 2006).

Hay otros autores que han escrito maravillosamente sobre estas leyes, por supuesto. Puedo indicarles una de las exposiciones más autorizadas, *Thermodynamics,* de G. N. Lewis y M. Randall (McGraw-Hill, 1923; revisada por K. S. Pitzer y L. Brewer, 1961). Otros textos, útiles y razonablemente accesibles, que están en mis estanterías son *The Theory of Thermodynamics,* de J. R. Waldram (Cambridge University Press, 1985), *Applications of Thermodynamics,* de B. D. Word (Addison-Wesley,

1982), *Entropy Analysis,* por N. C. Craig (VCH, 1992), *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge,* por K. G. Denbign, y J. S. Denbigh (Cambridge University Press, 1985) y *Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists,* por B. Widom (Cambridge University Press, 2002).

ÍNDICE ALFABÉTICO

abstracción, poder de: 62
aceleración en caída libre: 36
adenosín difosfato (ADP): 109
adenosín trifosfato (ADP): 109
aire acondicionado: 88
aminoácido: 109
analogía del cuerpo pesado: 108
analogía del estornudo: 73

ß (beta): 19, 25-29, 120, 128, 131
parámetro natural: 28
bajas temperaturas: 27, 105, 119, 128
batería agotada: 112
bioenergética: 104
Boltzmann, constante de: 26, 28, 29, 81
Boltzmann, distribución de: 25, 26, 29, 53, 56, 79, 80, 121, 127-129, 131
Boltzmann, fórmula (ecuación, expresión) de: 27, 81, 82, 118, 127
Boltzmann, L.: 24, 25, 28, 81, 82, 118
bomba de calor: 9, 85, 89

calentador: 36-38, 46, 74, 89
calentador como trabajador: 46
calidad de la energía: 62, 73
calor: 19, 21, 37, 40-43, 45-54, 63-67, 69-71, 73, 74, 76, 77, 85, 86, 88, 89, 95-102, 117, 119, 122, 123, 132-134, 137
capacidad calorífica: 53-56
dependencia con la temperatura: 54
Carnot, eficiencia de,
a temperaturas negativas: 134
Carnot, fórmula (expresión) de: 70, 71, 77, 85, 133
Carnot, S.: 63-65, 91
Celsius, A.: 22, 23, 28, 72
Celsius, escala de: 22, 70, 72
cero absoluto: 22, 23, 54, 64, 80, 117, 119-121, 126
imposibilidad de alcanzar el: 10, 28, 123, 124
civilización, nacimiento de la: 46
Clausius, definición de: 79, 118, 145
Clausius, enunciado de: 86, 145
Clausius, expresión de: 81, 82, 97, 99, 100, 132
Clausius, R.: 91
coeficiente de expansión térmica: 126
coeficiente de funcionamiento: 86-89, 117
combustión: 47, 49-51, 90, 95, 102, 108
condensación: 52, 107
congelación: 72, 105, 107
conservación, simetría y degeneración: 83, 84

desmagnetización adiabática: 122, 123
desorden: 46, 73, 74, 78, 79, 83, 85, 90, 91, 108, 118, 124
devolución de tasas: 95, 96, 101, 102
distribución de Maxwell-Boltzmann: 29
Donne, J.: 91

ebullición: 28, 51, 72, 105, 107
émbolo: 16-18, 45-49, 62, 63, 65, 85, 90
energía de Gibbs: 103-109, 111, 112
  dependencia con la temperatura: 107
  mezcla: 113
  reacción química: 111
  transición de fase: 105
energía interna: 38-42, 44, 50, 52, 53, 55-57, 61, 77, 95-102, 117, 120, 123, 124, 127, 132, 137
energía libre: 95, 100, 103, 104
enfriamiento a bajas temperaturas: 132
enlace de hidrógeno: 85
entalpía: 50-53, 56, 95, 96, 102, 103, 105, 117
entropía: 10, 57, 61, 62, 72-78, 90, 96-102, 104-106, 109, 111, 117, 118, 120-123, 127, 130, 132-134, 137, 141
  a $T = 0$: 82
  absoluta: 81
  residual: 83, 85
  y desorden: 73
equilibrio
  mecánico: 17-19, 48
  químico: 105, 111
  térmico: 19-21, 31, 48, 126, 131
escala de temperaturas: 70
escala termodinámica: 70, 72
escarcha: 107
espín: 120, 123, 127, 128, 131
estado fundamental: 25, 80, 82, 83, 118, 124, 127

Fahrenheit, D.: 22, 28
Fahrenheit, escala de: 22, 23, 28, 70, 71
fase: 105, 107
fluido imponderable: 63
foco: 76, 77, 86, 88, 134
frontera: 16, 17
función de estado: 39, 40
fusión: 52, 107

gas perfecto: 29, 125, 126
Gibbs, J. W.: 103

helio líquido: 119
Helmholtz, energía de: 98-104, 117
Helmholtz, H. von: 98
hielo: 22, 71, 83, 84, 105
  entropía residual: 85
hielo seco: 107

interpretación molecular: 56, 78, 103, 137
  calor: 46
  trabajo: 46

Joule, J. P.: 38, 91

Kelvin, enunciado de: 66, 68, 69, 75, 76
Kelvin, escala de: 23, 26, 28, 71
Kelvin, Lord: 65, 70, 91

láser: 131
ley cero: 10, 15, 17, 19-21, 24, 35, 37, 40, 52, 61, 70, 137
ley de conservación de la energía: 35

máquina de vapor: 47, 62, 63, 85, 90, 91, 138
  abstracción de la: 90
máquina frigorífica: 86, 88, 89, 117, 119
máquina térmica: 63, 64, 68, 70, 71, 76, 85, 119, 120, 133, 134
medio: 15, 16, 31, 40, 41, 43-48, 52, 56, 63-68, 73, 75, 76, 86-91, 95-102, 104, 117, 118, 121-123, 132
mezcla: 22, 90, 113
motor de combustión interna: 47, 90
movimiento perpetuo: 42

nivel de energía: 25, 79
Noether, E.: 57
Noether, teorema de: 57

partícula en una caja: 79
peso de una disposición: 81
pila: 103, 105, 112
Planck, M.: 82
poblaciones relativas: 27
potencia: 74
presión: 16, 18, 19, 24, 26, 29, 47-50, 53, 72, 95, 103, 104, 106, 107, 111
proceso cíclico: 66, 120, 123
proceso reversible: 47
propiedad extensiva: 16
propiedad intensiva: 16
proteína: 108, 109
punto triple: 71, 72

récord de bajas temperaturas: 125
rendimiento
  Carnot: 63, 64, 70, 71, 77, 85
  máquina térmica: 133, 134

segunda ley: 10, 21, 47, 61, 62, 66, 67, 70, 72, 75, 88, 91, 96, 117, 119, 132, 133, 137, 141
  enunciado de Clausius: 70, 75, 86
  enunciado de Kelvin: 70, 75
  enunciado de la entropía: 75-78
simetría y leyes de conservación: 57
sistema
  abierto: 16
  aislado: 16, 41, 120
  cerrado: 16, 41, 97
Snow, C. P.: 61
sólido degenerado: 83
sublimación: 107
sumidero: 63-69, 71, 76, 77, 85, 120, 134
superconductividad: 119
superfluidez: 199

tasa de calor: 97
temperatura:
  infinita: 27, 127
  negativa: 23, 129, 131-134

temperatura de gas perfecto: 126
teorema de fluctuación-disipación: 54
teoría de la información: 137
tercera ley: 10, 118-120, 123-126, 134, 137
enunciado de la entropía: 76
termodinámica clásica: 23, 24, 62, 81, 119, 131
termodinámica de no equilibrio: 137
termodinámica estadística: 24, 81
termómetro: 21, 22, 37, 70
Thomson, W.: 65
trabajo: 35-46, 48-51, 53, 56, 63, 65-67, 69-71, 76, 77, 86-90, 93, 95-97, 99-104, 117, 119, 123, 132, 134, 137
transición de fase: 105

universo: 9, 11, 15, 16, 35, 57, 61, 75, 76, 78, 90, 96, 99, 101, 104, 137, 138

vapor sobrecalentado: 64, 85
vaporización: 52
velocidad media: 30

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y UNIDADES

A energía de Helmholtz: 98

β (beta) = $1/kT$: 26, 81, 120, 128

c coeficiente de funcionamiento: 88
C capacidad calorífica: 53

D degeneración: 82
Delta *X*, $\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$: 51

E energía: 26
ε (epsilon) rendimiento: 71

g aceleración en caída libre: 36
G energía de Gibbs: 105

H entalpía: 50

J julio: 26

k constante de Boltzmann: 28
K kelvin: 23
kg kilogramo: 26

m masa: 36
m metro: 26

p presión: 50

q energía transferida en forma de calor: 77

S entropía: 61, 62, 72
s segundo: 26

T temperatura: 23

U energía interna: 38

W vatio: 74
W peso de una disposición: 81
w energía transferida de forma de trabajo: 88